

DANIEL ARAGÃO RIBEIRO DE SOUZA

ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS
MAGNÉTICAS DE MAGNETITA

Florianópolis – SC
2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS
MAGNÉTICAS DE MAGNETITA

Daniel Aragão Ribeiro de Souza
Mestrando

André Avelino Pasa
Orientador

Renê Chagas da Silva
Co-orientador

Dissertação apresentada ao
programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade
Federal de Santa Catarina, para a
obtenção do título de Mestre em
Ciência e Engenharia de
Materiais.

Florianópolis,
Outubro de 2010.

minha noiva Marivone por
todo o amor, carinho e
cumplicidade. Sempre me
fortalecendo e motivando.

A minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. André Avelino Pasa pela orientação, pela experiência transmitida e por todo o apoio na realização deste trabalho.

Ao Dr. Renê Chagas da Silva pela co-orientação e pela realização das análises das amostras no MEV.

Ao Dr. Alexandre da Cas Viegas pelos ensinamentos sobre medidas elétricas e magnéticas e pelo auxílio na realização deste trabalho.

Ao Dr. Rafael Gallina Delatorre pela disponibilidade, pela dedicação científica e pelos ensinamentos sobre magnetita.

Aos professores Paulo A. P. Wendhausen, Rafael G. Delatorre, Alexandre Lago, Alexandre Da Cas Viegas, Eduardo K. Tentardini pela participação na banca examinadora.

Aos colegas do grupo LFFS pela agradável convivência.

À coordenação do programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela oportunidade.

Ao secretário Rogério, por seu auxílio e eficiência.

Ao Centro Nacional de Pesquisa (CNPq), pelo suporte financeiro.

RESUMO

Filmes finos de magnetita (Fe_3O_4) foram eletrodepositados pelos métodos potenciostático, galvanostático e pulsado sobre substratos de cobre e de ouro, utilizando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Dois eletrólitos de deposição foram preparados a partir de uma solução alcalina de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, com concentrações diferentes, complexada com trietanolamina (TEA). As principais diferenças entre os depósitos crescidos a partir destas soluções são a aderência do filme fino ao substrato, a compactação do depósito e a intensidade do efeito magnetorresistivo. O primeiro eletrólito usado, com menor concentração de TEA, favoreceu o crescimento de filmes finos em forma de pó e apresentou pouca aderência ao substrato. Na tentativa de melhorar as características do depósito, um novo eletrólito com uma concentração 2,5 vezes maior de TEA foi preparado, o qual possibilitou a fabricação de filmes finos mais compactos e aderentes. Para ambos os eletrólitos, foram testados diferentes valores para os parâmetros de eletrodeposição dos filmes, como potencial, corrente e temperatura. A morfologia superficial, a estrutura e composição dos filmes eletrodepositados foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), respectivamente. As propriedades magnéticas e elétricas foram obtidas por magnetometria de amostra vibrante e medidas de $I \times V$, respectivamente. Além disso, as variações da resistência elétrica em função do campo magnético aplicado (magnetorresistência) foram investigadas. A técnica de DRX confirmou a existência de picos em posições angulares características da magnetita e a análise química por EDS revelou composições percentuais atômicas de 33 a 48 % de ferro e de 52 a 67 % de oxigênio. A maioria das análises apresentou valores muito próximos aos valores esperados para o composto Fe_3O_4 , no entanto os depósitos não são homogêneos e são formados com desvios da estequiometria. Diferentes morfologias dos filmes, tais como granular, do tipo fibra e piramidal, foram observadas com a variação das condições experimentais. Os eletrólitos 1 e 2 foram capazes de

formar amostras que apresentaram o efeito magnetorresistivo (MR), porém os maiores resultados de MR foram conseguidos com o eletrólito com menos TEA, alcançando valores de até - 9,5 % em campos de 6 KOe. As curvas de histerese obtidas de medidas J vs. H de amostras produzidas pelos eletrólitos 1 e 2 usando o método galvanostático, são estreitas indicando baixo valor de Hc. Além disso, as curvas apresentam maior valor de Js e Jr para medidas feitas com campo magnético paralelo ao plano das amostras. A forma da curva das medidas IxV obtida das amostras de magnetita eletrodepositadas pelos métodos e eletrólitos em questão, indica resistência elétrica não-ôhmica.

ABSTRACT

Thin films of magnetite (Fe_3O_4) were electrodeposited by potentiostatic, galvanostatic and pulsed methods, on substrates of copper and gold, using a conventional electrochemical cell with three electrodes. From an alkaline solution of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ with different concentrations, complexed with triethanolamine (TEA), two electrolytes were prepared. The main differences between the deposits grown from these deposition solutions are the adherence of the thin films to the substrate, the compaction of the deposit and the percentage magnetoresistive. The first electrolyte with lower concentration of TEA allowed the growth of powder deposits and promoted low adhesion to the substrate. To improve the characteristics of the deposit, a new electrolyte was achieved, which enables the fabrication of more compact and adherent thin films. For both electrolytes, different values for the electrodeposition parameters, such as potential, current and temperature were varied of deposition, were tested. Surface morphology, structure and composition were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS), respectively. The magnetic and electrical properties of the layers were obtained by vibrating sample magnetometry (VSM) and $I \times V$ measurements, respectively. In addition to the above mentioned techniques, the magnitude of the electrical resistance as a function of applied magnetic field (magnetoresistance) was also monitored. The XRD technique confirmed the existence of peaks at angular positions characteristic of magnetite and chemical analysis by EDS revealed atomic percent expected for the compound Fe_3O_4 . Different morphologies of the films, such as granular, lamellar and pyramidal, were observed for the different experimental conditions tested. Both electrolytes were able to form samples with magnetoresistive effect (MR), but the largest MR values were achieved with the less concentrated electrolyte, reaching values up to -9.5% for 6 KOe fields. The hysteresis curves of J vs measures. H samples produced by the electrolytes 1 and 2 using the galvanostatic method, are narrow indicating a low value of H_c . Moreover, the curves show higher value of J_s and J_r for measurements made with magnetic field parallel to the plane of the

samples. The shape of the curve measures $I \times V$ obtained samples of magnetite electrodeposited by the methods and electrolytes in question indicates Non-ohmic electrical resistance.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo Geral.....	2
2.2 Objetivos Específicos.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1. Magnetismo e Materiais Magnéticos	3
3.2. Magnetita	8
3.3. Eletrodeposição	10
3.4. Eletrodeposição de Fe_3O_4	19
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
4.1. Sistema de eletrodeposição	22
4.2. Eletrólito.....	23
4.3. Voltametria.....	23
4.4. Métodos de Eletrodeposição	24
4.5. Eletrodo de Trabalho.....	25
4.6. Técnicas de Caracterização	27
4.6.1. Difração de Raios X	28
4.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	29
4.6.3. Magnetometria de Amostra Vibrante.....	31
4.6.4. Caracterização Elétrica.....	33
4.6.5. Magnetorresistência (MR).....	36
5. Resultados e Discussões.....	37
5.1. Voltamograma e Transientes.....	37
5.2. Difratometria de Raios X	40
5.3. Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva...41	

5.4. Microscopia Eletrônica de varredura	42
5.5. Magnetometria de Amostra Vibrante	48
5.6. Magnetorresistência e Medida Elétrica	57
5.7. Discussão geral dos resultados	63
6. CONCLUSÃO	65
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Curva típica de histerese magnética [1] que representa o comportamento da magnetização do material em função do campo magnético aplicado.....5
- Figura 2. Representa a estrutura magnética tipo Néel A-B [22] da magnetita, onde A são os sítios tetraédricos, e B são os sítios octaédricos. Os íons nos sítios A estão acoplados aos íons nos sítios B, em uma disposição antiferromagnética [25].....9
- Figura 3. Esquema de uma célula eletroquímica contendo eletrodos e fonte de corrente externa que carrega os eletrodos com cargas opostas, positiva e negativa, formando o campo eletrostático..... 11
- Figura 4. Célula eletroquímica convencional de três eletrodos contendo uma solução eletrolítica e um conjunto de eletrodos (Eletrodo de Trabalho (ET), Contra-eletrodo (CE) e Eletrodo de Referência (ER)) conectados a um equipamento chamado de potenciostato/galvanostato [18, 31]..... 12
- Figura 5. Curva voltamétrica típica onde estão contidos os picos de oxidação E_{ox} e o pico de potencial redutor E_{red} . (adaptado de [30]). 14
- Figura 6. Mecanismo de formação de depósitos na superfície de um eletrodo [31]. Modelo para o processo de eletrodeposição pode ser descrito em três passos principais: difusão do íon solvatado na solução e em direção ao eletrodo de trabalho, transferência de elétrons iniciando a adsorção (adátomo) e difusão superficial com incorporação à superfície do eletrodo. ... 14
- Figura 7. Transientes de corrente [31] típico para o método de eletrodeposição potenciostática no qual o potencial elétrico medido entre o ET e o

ER é mantido constante e a variação da corrente elétrica que ocorre durante o processo informa a taxa com que ocorrem as reações eletroquímicas.....	16
Figura 8. Curva do potencial versus tempo típico para o método de eletrodeposição galvanostática, a corrente que flui entre o ET e o CE é mantida constante.....	16
Figura 9. (a) Ilustra pulsos de potenciais controlados pelo potenciostato e em (b) um transiente de corrente típico de uma eletrodeposição pelo método pulsado.....	17
Figura 10. Esquema da dupla camada elétrica de Helmholtz [18].....	18
Figura 11. Transiente de um pulso de tensão. No começo do pulso aparece o trecho referente à carga da dupla camada, depois, o patamar e o fim da carga faradaica seguido pela descarga da dupla camada [35].....	19
Figura 12. Processo de eletrodeposição de magnetita, no qual Fe(III) complexado com TEA é eletroquimicamente reduzido a Fe^{2+} e TEA. Em seguida, o Fe^{2+} reage quimicamente com Fe(III) e com TEA contidos na solução para formar Fe_3O_4	20
Figura 13. Ilustração do arranjo experimental que mostra célula eletroquímica convencional de três eletrodos conectados a um potenciostato, controlado por um microcomputador.	22
Figura 14. (a) representa o revestimento de cobre, a fenda e as duas regiões isoladas eletricamente e recobertas com depósito de Fe_3O_4 ; (b)	

mostra a camada de Fe_3O_4 que recobre as duas regiões de cobre do eletrodo de trabalho criando o caminho único para a passagem de corrente elétrica.....	26
Figura 15. Esquema do processo de limpeza do substrato e montagem do eletrodo de trabalho que apresenta basicamente as etapas: recobrimento superficial de uma lâmina de silício com uma camada de 50 nm de ouro, contato elétrico entre o Si e uma haste de aço inox e fixação o Si a haste.	27
Figura 16. Ilustra o processo onde o feixe de raios X incide sobre o material cristalino formando um ângulo θ com o plano da amostra é espalhados [41].	28
Figura 17. Sinais gerados pela interação dos elétrons com a superfície da amostra. Os elétrons acelerados pelo canhão chegam a amostra e interagem através de vários processos. Os elétrons gerados pela interação entre o feixe incidente e a amostra podem ser divididos em três tipos, elétrons retroespalhados, secundários e Auger [43, 44].	30
Figura 18. Diagrama de um magnetômetro VSM. A amostra é fixa na extremidade de uma haste rígida e colocada em um campo magnético, medido por um sensor Hall. A outra extremidade da haste é fixada à membrana de um auto-falante que fornece a frequência de vibração da amostra.	32
Figura 19. Desenho do sistema usado para realizar as medidas elétricas. Basicamente o computador controla o funcionamento do potenciostato, que além de ser uma fonte de corrente elétrica é um medidor de potencial elétrico.....	33
Figura 20. Representação do sistema que determina o percentual magnetorresistivo. O sistema é	

composto por um computador, um voltímetro, uma fonte de tensão, um controlador de corrente elétrica, uma bobina geradora de campo magnético (eletroímã), sensor Hall e porta amostra.	35
Figura 21. Curvas voltamétricas para os eletrólitos 1e 2 com taxa de varredura do potencial de 20 mV/s sobre o eletrodo de trabalho de cobre e temperatura de 65 °C e potencial variando entre -0,4 e -1,3 V vs. SCE.	37
Figura 22. Transientes de voltagem obtidos de depósitos de Fe ₃ O ₄ sobre o substrato de cobre, para diferentes valores de corrente elétrica durante tempo de 1800 segundos e temperatura de 65°C.	38
Figura 23. Transientes para os três métodos estudados com o eletrólito 2: (a) galvanostático. (b) potenciostático. (c) pulsado.	39
Figura 24. Difração de raios X para amostras de magnetita eletrodepositadas pelo método pulsado.	40
Figura 25. Análise de EDS a baixas magnificações (x1000 até x5000).	41
Figura 26. Imagem de MEV com magnificação de 500x realizada em filmes finos de magnetita crescidos pelo método galvanostático aplicando -4 mA/cm ² (a) durante 30s, (b) durante 300s e (c) durante 1800s.	42
Figura 27. Imagens de MEV de amostras eletrodepositadas pelo método galvanostático com eletrólito 2 a 65 °C durante 1800s. (a) e	

(b) aplicando $-3\text{mA}/\text{cm}^2$ e (c) e (d) aplicando $-4\text{mA}/\text{cm}^2$	43
Figura 28. Imagens de MEV de amostras eletrodepositadas com aplicação de $-3\text{ mA}/\text{cm}^2$ durante 1800s. As figuras (a), (b) e (c) foram eletrodepositados com eletrólito a $55\text{ }^\circ\text{C}$, $65\text{ }^\circ\text{C}$ e $75\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.	44
Figura 29. Imagens de MEV dos filmes preparados com aplicação de $-3\text{ mA}/\text{cm}^2$ com o eletrólito 2 a temperatura de $65\text{ }^\circ\text{C}$. As figuras (a) e (b) mostram as imagens da amostra produzida em 300 s, (c) e (d) a 1800 s e (e) e (f) a 2400 s de eletrodeposição.	45
Figura 30. Imagem de MEV de uma amostra preparada com o eletrólito 2 a $90\text{ }^\circ\text{C}$ aplicando $-1,1\text{ V vs. SCE}$ durante 300 s sobre substrato de cobre.	46
Figura 31. Imagem de MEV de uma amostra produzida por eletrodeposição pulsada em substrato de ouro com eletrólito 2 a $90\text{ }^\circ\text{C}$ aplicando $-1,1\text{ V vs. SCE}$ seguido de um por pulso de equilíbrio de 2s a $-0,6\text{ V vs. SCE}$. A figura (a) um pulso de 20s. Figura 29 (b) 8 pulsos de 2,5s.	47
Figura 32. Medidas de tamanho de grão como função da quantidade de pulsos para amostras depositadas em potencial de $-1,1\text{ V vs. SCE}$ intercalados por pulsos de equilíbrio de 2 s aplicando $-0,6\text{ V vs. SCE}$	47
Figura 33. Curva de histerese normalizada obtida aplicando campo magnético paralelo e perpendicular ao plano da amostra eletrodepositada pelo método galvanostático com aplicação de $-4\text{ mA}/\text{cm}^2$ por 1800s a $65\text{ }^\circ\text{C}$. Em (a) foi usado o eletrólito 1 e em (b) o eletrólito 2.	49
Figura 34. Mostra a curva de histerese não normalizada obtida a partir de amostras preparadas pelo método galvanostático e com o eletrólito 1 a 65	

°C, durante 1800s e aplicando -3, -4 e -5 mA/cm ² . Em (a) tem-se a curva obtida aplicando campo magnético paralelo e em (b) perpendicular ao plano da amostra.	50
Figura 35. Dados obtidos da figura 34. (a) Campo coercivo vs. I e (b) Magnetização remanente vs. I.	51
Figura 36. Dados obtidos da figura 34. Magnetização de saturação (Js) vs. corrente elétrica.	52
Figura 37. Mostra as curvas de histerese não normalizadas aplicando campo magnético paralelo ao plano das amostras. A figura 37 (a) mostra as curvas de amostras eletrodepositadas com 10, 20 e 40 pulsos de 1s aplicando -1,1 V e intercalados com pulsos de 2s aplicando -0,6 V. A figura 37 (b) apresenta as curvas para as amostras depositadas aplicando -1,1 V durante 10, 20 e 40s.	53
Figura 38. Dados obtidos da figura 37. (a) Campo coercivo vs. I e (b) Magnetização remanente vs. I.	54
Figura 39. Curva de histerese não normalizada e característica para as amostras obtidas em (a) por 20s de eletrodeposição e em (b) por 4s de deposição. Camadas eletrodepositadas pelo método pulsado aplicando potencial de -1,1 V, sendo intercalados por pulsos de 2s aplicando -0,6 V vs. SCE.	55
Figura 40. A figura 40 (a) e (b) foram obtidas a partir de dados retirados das curvas de histerese das amostras descritas no parágrafo anterior. A figura 40 (a) mostra o comportamento do campo coercivo em função da quantidade de pulsos. A	

figura 40 (b) mostra a magnetização remanente em função da quantidade de pulsos.....	56
Figura 41. Curva MR vs. H de uma amostra com 833 Ohm, em campo magnético zero, aplicando 0,1 mA.....	57
Figura 42. Estabilidade temporal da magnetorresistência do filme preparado em substrato de cobre a partir do eletrólito 1, a 65 °C, pelo método galvanostático e com aplicação de corrente elétrica de -4 mA/cm ² durante 3600s.	58
Figura 43. Estabilidade temporal da resistência elétrica do filme preparado substrato de cobre a partir do eletrólito 1, a 65°C, pelo método galvanostático e com aplicação de corrente elétrica de -4 mA/cm ² durante 3600s.	59
Figura 44. Resultados da variação percentual de MR para amostras eletrodepositadas pelo método galvanostático com aplicação de -3, -4 e -5 mA/cm ² com duração de 1800, 2400 e 3600 s.	60
Figura 45. (a) MR como função da corrente aplicada e (b) Curva IxV e curva ajustada pela equação 5.	61
Figura 46. (a) mostra a curva de magnetorresistência e a figura 46 (b) mostra a curva IxV de amostra eletrodepositadas em substrato de ouro com o eletrólito 2 a 90 °C durante tempo total 40s pelo método potencioestático aplicando -1,1V.....	62

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Percentual de peso molecular de cada elemento presente nos óxidos Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , e FeO	10
Tabela 2. Concentração dos reagentes usados no eletrólito 1 e no eletrólito 2.....	23
Tabela 3. Parâmetros experimentais.....	25
Tabela 4. Percentual de composição de O e Fe presente em amostra produzida por deposição pulsada.....	42
Tabela 5. A tabela 5 apresenta valor do expoente β e da resistência elétrica determinados pelo ajuste das curvas $I \times V$ Amostras eletrodepositadas pelo método potencioestático e pulsado.....	63

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

CE	Contra-eletrodo;
CV	Curva voltamétrica;
DRX	Difração de raios X;
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva;
ER	Eletrodo de referência;
ET	Eletrodo de trabalho;
G	Condutância;
H	Campo magnético externo;
H _C	Coercividade;
I	Corrente elétrica;
J _R	Magnetização residual;
J _S	Magnetização de saturação;
MET	Microscopia eletrônica de transmissão;
MEV	Microscopia eletrônica de varredura;
MR	Magnetorresistencia;
R	Resistência elétrica;
SCE	Eletrodo de referência de calomelano saturado;
TEA	Trietanolamina;
V	Diferença de potencia;
VSM	Magnetometria de amostra vibrante.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, novas áreas de pesquisas surgiram no vasto âmbito da nanociência, visando criar e manipular estruturas artificiais com o controle de tamanho reduzido até a escala nanométrica. A abertura destes novos campos da ciência foi facilitada pelo desenvolvimento de sofisticadas ferramentas e técnicas que podem sintetizar diversos nanomateriais e filmes finos e examinar as propriedades destes materiais com uma resolução que se aproxime de átomos individuais.

Dentre os diversos materiais de interesse tecnológico estão o ferro e os óxidos ferromagnéticos. Dentre eles, se destaca a magnetita (Fe_3O_4) por possuir propriedades interessantes para o estudo de fenômenos de magnetotransporte e também uma série de potenciais aplicações em áreas como a biomédica, incluindo a entrega controlada de fármacos e a ressonância magnética, em sistemas de gravação magnética devido a alta susceptibilidade magnética e ao alto valor de magnetização de saturação.

Diversos métodos de preparação de filmes finos de magnetita foram propostos na literatura. Porém, poucos trabalhos envolvendo a obtenção destes materiais através de eletrodeposição foram publicados. A eletrodeposição apresenta uma boa relação custo/benefício por apresentar baixo custo de equipamento, pouco gasto de energia e possibilidade de trabalhar com geometrias complexas. Comparado com outros métodos, a eletrodeposição não requer altas temperaturas o que não limita o tipo de substrato metálico a ser usado. Porém, a eletrodeposição dificulta a obtenção de estruturas cristalinas homogêneas e as soluções usadas precisam de estudos detalhados, pois o pH, a temperatura e o uso de agentes complexantes influenciam a composição química e a estrutura cristalina do material formado.

Neste trabalho será utilizada a técnica da eletrodeposição para o crescimento de filmes de óxido de ferro em substratos metálicos. Duas soluções eletrolíticas diferentes foram preparadas com o objetivo final de se obter filmes finos com boa aderência ao substrato. Parâmetros de eletrodeposição como concentração, potencial, corrente e temperatura de deposição foram variados. As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de magnetometria permitiram obter informações sobre a morfologia e as propriedades magnéticas das camadas. As técnicas de

medidas elétricas e magnetorresistivas permitiram obter o comportamento elétrico e o efeito magnetorresistivo dos filmes obtidos.

Os assuntos abordados nesta dissertação são apresentados em sete capítulos. O capítulo 2 apresenta os objetivos do presente trabalho. Já o capítulo 3 aborda a revisão bibliográfica sobre os assuntos presentes no escopo desta dissertação, tais como magnetismo, materiais magnéticos e eletrodeposição.

No capítulo 4 é apresentado o procedimento experimental com detalhes das soluções eletrolíticas e da preparação dos eletrodos de trabalho. Neste capítulo são apresentadas as técnicas experimentais empregadas na caracterização dos filmes finos e as informações básicas que podem ser extraídas de cada uma delas.

O capítulo 5 mostra os resultados da caracterização do eletrólito e dos filmes finos obtidos neste trabalho. Este capítulo traz os resultados de deposição, composição química e estrutural, morfologia, propriedade magnética e de transporte elétrico e magnetorresistivo.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões obtidas com este trabalho de mestrado. E, para finalizar, o capítulo 7 traz as sugestões para trabalhos futuros.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é produzir filmes de óxido de ferro com predominância da fase magnetita (Fe_3O_4) através da técnica de eletrodeposição, para posterior determinação das propriedades de transporte em função da morfologia e dos parâmetros de deposição (temperatura, potencial elétrico, corrente elétrica, tempo de deposição e composição do eletrólito).

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir filmes de magnetita (Fe_3O_4) através de processo eletroquímico utilizando os métodos potenciostático, galvanostático e pulsado.
- Caracterizar o processo eletroquímico de deposição da magnetita, determinando os parâmetros ideais para a deposição de filmes com boa aderência ao substrato e baixa porosidade.

- Caracterizar os depósitos através da técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), através de imagens da superfície para determinar a morfologia e tamanho dos grãos.
- Realizar análises da composição e da estrutura dos depósitos através das técnicas de espectroscopia de dispersão em energia (EDS) e difração de raios X, respectivamente.
- Determinar as propriedades magnéticas dos filmes utilizando a técnica de magnetometria de amostra vibrante.
- Caracterizar os depósitos através de medidas elétricas e magnetorresistivas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Magnetismo e Materiais Magnéticos

Os fenômenos relacionados ao magnetismo e aos materiais magnéticos foram sempre motivo de intensa investigação, tanto pelo interesse científico, pois o magnetismo permite a aplicação direta dos conceitos da mecânica quântica, da mecânica estatística e do eletromagnetismo, quanto pelo papel fundamental que os materiais magnéticos apresentam no desenvolvimento de novas tecnologias.

A história do magnetismo iniciou com a magnetita. No século VI os chineses descobriram que pequenas agulhas de ferro podiam ser magnetizadas caso fossem friccionadas com um pedaço de magnetita (Fe_3O_4). Mais tarde os chineses perceberam que era possível magnetizar o ferro aquecendo-o ao rubro e deixando-o esfriar estendido ao longo da direção Sul-Norte. No século XII a bússola magnética era comum nos navios chineses. No ocidente, o seu uso se iniciou pelo menos cem anos depois.

O primeiro a escrever sobre o magnetismo no ocidente foi Peter Peregrinus, que escreveu um tratado datado de 1269 onde descreveu a magnetita e suas propriedades. Definia a propriedade do ímã de apontar sempre para o Norte e mencionava, pela primeira vez, o termo pólo magnético e explicava que um ímã quando partido em dois se transformava em dois ímãs.

O trabalho mais significativo e o mais completo desde o tempo de Peter Peregrinus foi o livro *De Magnete*, publicado em Londres, em 1600, por William Gilbert. O livro discutia a bússola magnética, o comportamento do ímã propriamente dito, com seus poderes de atração e repulsão, a distinção entre a ação magnética e a ação (elétrica) do

âmbar e o envolvimento de cada imã por uma "virtude", que afetava qualquer pedaço de ferro que fosse colocado em sua vizinhança.

No século XIX, mais especificamente no ano de 1820, o professor dinamarquês Hans Christian Oersted conseguiu provar experimentalmente que quando uma corrente elétrica passava ao longo de um fio surgia um campo magnético. Andrè-Marie Ampère, na França, entre 1821 e 1825, esclareceu o efeito de uma corrente sobre um imã e o efeito oposto, de um imã sobre uma corrente.

A pesquisa em materiais com propriedades magnéticas começou, pode-se dizer, com a invenção do eletroímã, em 1825, uma vez que com ele se tornou possível obter campos magnéticos muito mais intensos do que aqueles produzidos por imãs ou magnetos feitos com eles.

Nos anos seguintes, Michael Faraday, na Inglaterra, iniciou suas pesquisas argumentando que se uma corrente num fio produzia efeitos magnéticos, como Ampère tinha demonstrado, o inverso poderia ser verdadeiro, isto é, um efeito magnético poderia produzir uma corrente elétrica.

A análise matemática completa dos fenômenos elétricos e magnéticos aceita hoje apareceu em 1873, quando o escocês James Clerk Maxwell publicou seu Tratado sobre Eletricidade e Magnetismo.

O principal fator que determina a aplicação de cada material é seu ciclo de histerese, que representa o comportamento da magnetização do material em função do campo magnético aplicado. A aplicação de um campo magnético H pode induzir uma magnetização J em uma amostra. No estudo das propriedades magnéticas é importante fazer o diagrama J vs. H que representa a curva de histerese magnética (figura 1).

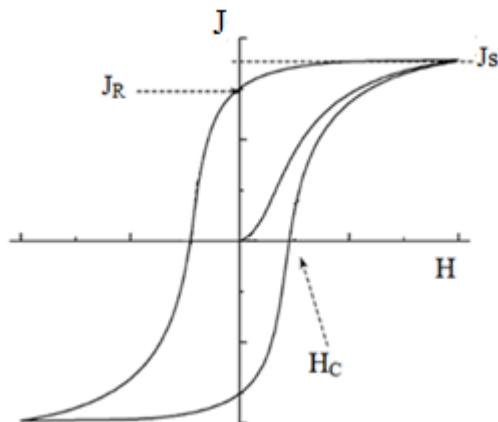


Figura 1. Curva típica de histerese magnética [1] que representa o comportamento da magnetização do material em função do campo magnético aplicado.

Um comportamento irreversível na magnetização é indicado pelo fato de que uma magnetização residual J_R permanece na amostra, mesmo quando se remove o campo H externo. J_S é a magnetização de saturação, que é obtida quando todos os momentos magnéticos são alinhados no sentido do campo externo. H_C é a coercividade, que é o valor de intensidade de campo que deve ser aplicado para se inverter a magnetização [2].

Os materiais ferromagnéticos não apresentam as mesmas propriedades magnéticas em todas as direções apresentando diferentes energias de magnetização para cada direção, pois a maior ou menor dificuldade em reverter a direção de magnetização depende diretamente da medida desta propriedade. A anisotropia de um monocristal implica que existem direções preferenciais de orientação para M , as direções de fácil magnetização [3].

Os materiais podem se classificados em termos da susceptibilidade magnética, (κ) que dá a magnetização de saturação em termos do campo H (equação 1).

$$\kappa = \frac{J}{H} \quad (1)$$

Materiais com valores de susceptibilidade magnética entre 10^{-7} e 10^{-6} , são classificados como diamagnéticos e aqueles com (κ) entre 10^{-5} e 10^{-3} são materiais paramagnéticos. Estes materiais apresentam resposta magnética fraca e somente na presença de campo. Já outros materiais podem exibir magnetismo na ausência do campo magnético externo sendo classificados como ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou antiferromagnéticos [3, 4].

O diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo, sendo observada somente na presença de um campo magnético externo. Os átomos de materiais diamagnéticos apresentam subníveis eletrônicos completos nos quais os momentos estão emparelhados e se cancelam, portanto, não possuem magnetização. Quando materiais diamagnéticos são submetidos a um campo, os momentos de dipolo magnético dos átomos alinham-se no sentido contrário ao do campo aplicado o que faz com que os valores de susceptibilidade magnética sejam negativos e pequenos [5].

Os materiais paramagnéticos são constituídos de átomos que possuem momentos magnéticos intrínsecos que não interagem entre si. Os momentos magnéticos encontram-se orientados aleatoriamente não havendo uma magnetização macroscópica líquida ou global, porém a aplicação de um campo magnético externo provoca o alinhamento dos dipolos na direção do campo [5].

Os materiais ferromagnéticos possuem uma característica marcante que é conhecida como magnetização espontânea, ou seja, eles apresentam uma magnetização não nula, mesmo na ausência de campo externo aplicado. Na presença de campo externo os dipolos magnéticos se alinham na direção do campo aplicado, exibindo altos valores positivos de susceptibilidade magnética. A magnetização em materiais ferromagnéticos varia com a temperatura entre um valor máximo à $T = 0K$ até o valor zero na temperatura denominada T_C (temperatura de Curie) ferromagnética. Acima desta temperatura, os materiais ferromagnéticos tornam-se paramagnéticos [5].

O antiferromagnetismo ocorre quando os materiais têm momentos magnéticos alinhados em direções opostas, levando a uma magnetização nula. Quando expostos a um campo magnético externo os momentos alinham-se na direção do campo apresentando valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética [4].

O ferrimagnetismo será explicado melhor no item 3.2, é exibido por materiais que tem momentos magnéticos alinhados antiparalelamente e com diferentes magnitudes. Apresentam altos

valores positivos de susceptibilidade magnética na presença de um campo magnético externo [5].

O desenvolvimento de novas técnicas de preparação e caracterização de materiais sempre foi de fundamental importância para que o interesse em magnetismo fosse renovado. Técnicas como epitaxia por feixe molecular [6, 7], pulverização catódica [8], evaporação e eletrodeposição, juntamente com técnicas de litografia, permitem a fabricação de estruturas magnéticas nanoscópicas com propriedades físicas e estruturais muito diferenciadas das observadas em materiais magnéticos volumétricos. Sendo o estudo destas estruturas magnéticas de dimensões reduzidas (filmes finos, multicamadas, nanofios, etc.) o principal foco de atenção para a descrição de fenômenos atuais como a magnetorresistência gigante, túnel e balística, a magnetoimpedância e ainda a fabricação de materiais que permitam o controle da coercividade e da anisotropia magnética.

Em 1857, William Thomson mediu a resistência elétrica do ferro e do níquel imersos em um campo magnético. Descobriu que a resistência aumentava quando a corrente elétrica era paralela às linhas do campo magnético, e diminuía quando ela era perpendicular. O fenômeno passou a ser conhecido como magnetorresistência anisotrópica.

Hall descobriu o efeito que hoje leva o seu nome e que tem a ver com a magnetorresistência. Embora esse fenômeno tenha despertado razoável interesse científico, suas primeiras aplicações tecnológicas surgiram apenas um século depois, com a indústria de semicondutores e, sobretudo, com os cabeçotes de gravação e leitura magnética. Essa tecnologia começou a mostrar seu esgotamento por volta de 1999, quando a indústria teve a necessidade de gravar 5 gigabytes em uma área de uma polegada quadrada. Por sorte, naquele ano, entravam em cena os cabeçotes de leitura de válvula de spin, consequência das descobertas de Fert e Grünberg.

Magnetorresistência é um tema antigo na vida científica de Albert Fert. Seu primeiro trabalho nessa área, publicado em 1970, já abordava o efeito da orientação do spin do elétron sobre a magnetorresistência em amostras de níquel contendo impurezas de ferro, cobalto, manganês e cromo. Não é surpresa, portanto, que ele tenha sido o primeiro a propor uma explicação do fenômeno por ele denominado magnetorresistência gigante (GMR).

A magnetorresistência é um fenômeno pelo qual a resistividade elétrica ρ de um metal, ou de um semicondutor, varia com a aplicação de um campo magnético externo H . Ela depende do material e também

do valor de H e é muito maior nos metais ferromagnéticos do que nos semicondutores e nos metais não-magnéticos. Além disso, ela pode ser aumentada em até duas ordens de grandeza em multicamadas de filmes finos metálicos, intercalando metais magnéticos e metais não-magnéticos [9].

Um efeito magnetorresistivo muito utilizado em sensores magnéticos é a Magnetorresistência Gigante, GMR (giant-magnetoresistance), que consiste na variação da resistência em multicamadas magnéticas e em materiais granulares sob ação de campos magnéticos externos [10].

Em filmes finos de magnetita, o comportamento magnetorresistivo é consistente com o modelo desenvolvido por Eerenstein [11], no qual há o tunelamento de elétrons com spin polarizados que, ao atravessarem o contorno de grão, entram em uma região com magnetização na mesma direção ou oposta, dependendo do campo aplicado ao sentido do spin dos elétrons. Kothari e co-autores [12] estudaram Fe_3O_4 eletrodepositado catodicamente e assumem que o mecanismo envolvido no efeito magnetorresistivo é por tunelamento de elétrons com spin polarizados através da fase hematita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) presente nos contornos de grãos [13]. Esse mecanismo também foi proposto por Liu [14], para filmes de Fe_3O_4 crescidos pela técnica sputtering [15], por Serrate [16] para nanopós prensados e por Kitamoto [17] para filmes de Fe_3O_4 eletrodepositados.

3.2. Magnetita

A magnetita é um material da classe dos óxidos de ferro e tem a formulação química Fe_3O_4 . Foi a primeira substância com propriedades magnéticas conhecida pelo homem.

Na natureza, a magnetita é encontrada incrustada em rochas e no solo. O arranjo cristalino confere à magnetita a capacidade de ter propriedades magnéticas, permitindo o uso nas antigas cabeças de gravação, nas fitas cassetes, no armazenamento de informações e mais recentemente no tratamento e diagnóstico do câncer. Além disso, permite diversas aplicações nos dispositivos eletrônicos, sendo candidata promissora para memória magnética, para o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos e sensores de campo magnético [18].

A magnetita, entre -163°C e -153°C , dependendo da pureza da amostra, sofre uma transição de fase a qual é acompanhada por alterações nas suas propriedades físicas [19]. Essas alterações foram estudadas por diversos autores, em particular por Verwey e Maayman

[20] em 1941. Estudos subseqüentes da estrutura dessa fase levaram a certa controvérsia se a simetria seria efetivamente romboédrica ou ortorrômbica, prevalecendo esta última, de acordo com Abrahams e Calhoun [21].

A estrutura magnética da magnetita (figura 2) é do tipo Néel A-B [22], onde A são os sítios tetraédricos, e B são os sítios octaédricos. Os íons nos sítios A estão acoplados aos íons nos sítios B, em uma disposição antiferromagnética. Devido ao maior número de íons de ferro nos sítios B, a resultante não é nula, caracterizando, portanto, uma estrutura ferrimagnética [23].

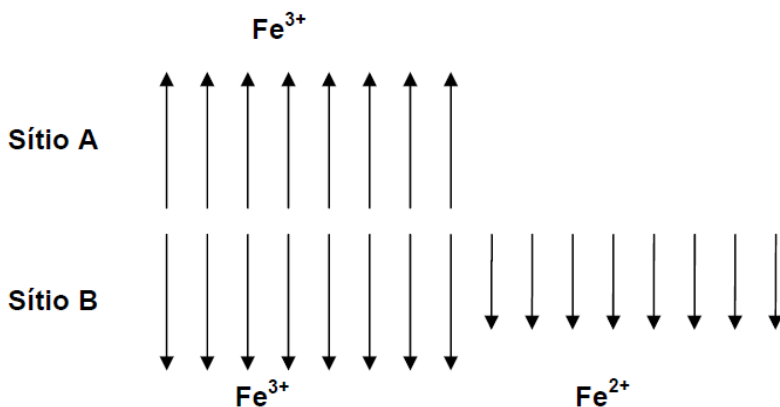


Figura 2. Representa a estrutura magnética tipo Néel A-B [22] da magnetita, onde A são os sítios tetraédricos, e B são os sítios octaédricos. Os íons nos sítios A estão acoplados aos íons nos sítios B, em uma disposição antiferromagnética [25].

No caso de materiais antiferromagnéticos e ferromagnéticos, os momentos magnéticos dos íons individuais estão orientados de forma definida na estrutura. Em um material ferromagnético, todos os momentos em um único domínio estão paralelamente orientados, enquanto que em um material antiferromagnético, os domínios dos átomos podem ser considerados estando em duas sub-redes: todos os átomos situados em uma sub-rede possuem seus momentos magnéticos paralelos a uma dada direção, enquanto que aqueles situados na outra sub-rede são anti-paralelos [5].

A estrutura magnética da magnetita foi estudada por Shull et al. [24], com difração de nêutrons em amostras policristalinas, confirmando a estrutura ferrimagnética.

A magnetita, dentre os vários óxidos magnéticos, possui o mais alto valor para a temperatura de Curie, $T = 858 \text{ K}$, sendo que para o CrO_2 a temperatura é de 390 K , para o $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ é de 140 K e para o $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ é de 420 K [26].

Em temperaturas inferiores a temperatura de Curie 858 K , a magnetita é um semi-metal ferrimagnético apresentando no nível de Fermi 100% de polarização de spin [27]. Coey et al. [28] investigaram a magnetorresistência (MR) da magnetita nas formas de filme fino policristalino, pó compacto e simples cristal, e encontraram, à temperatura ambiente, valores tão altos quanto $-1,6 \%$ em $0,5 \text{ T}$ (tesla).

A magnetita é formada pelos óxidos de ferro II e III, cuja fórmula química pode ser escrita como $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Possui composição do peso atômico de aproximadamente $72,4 \%$ para o ferro e $27,6 \%$ para o oxigênio e percentual de elemento atômico de aproximadamente 43% de Fe e 57% de O. A tabela 1 mostra o percentual de peso molecular e de elemento presente nos óxidos Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , e FeO .

Tabela 1. Percentual de peso molecular de cada elemento presente nos óxidos Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , e FeO .

Óxido de Ferro	Percentual em peso (%)		Percentual atômico (%)	
	Fe	O	Fe	O
Fe_3O_4	72,4	27,6	43	57
Fe_2O_3	70	30	40	60
FeO	78	22	50	50

3.3. Eletrodeposição

A eletrodeposição é um processo eletroquímico que permite a formação de depósitos sólidos sobre a superfície de um material condutor [18]. As reações eletroquímicas [29] envolvem estímulos elétricos externos, promovendo a transferência de cargas elétricas através da interface eletrodo/eletrólito [30].

A deposição eletroquímica ou eletrodeposição está baseada nas reações de oxi-redução. Estas reações ocorrem geralmente na superfície de um eletrodo sólido imerso em uma solução eletrolítica, sendo que a incorporação das espécies reduzidas resulta na formação de uma camada depositada [31]. Durante as reações redutoras ocorre a transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito (deposição catódica) e durante as reações oxidantes ocorre a transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo (deposição anódica) [30].

Esse processo eletroquímico pode ocorrer em uma célula eletroquímica que nada mais é do que o recipiente que contém a solução e os eletrodos (figura 3). Uma fonte externa carrega os eletrodos com cargas opostas, positiva e negativa, formando o campo eletrostático (E). Este determina o movimento dos íons presentes no eletrólito [18].

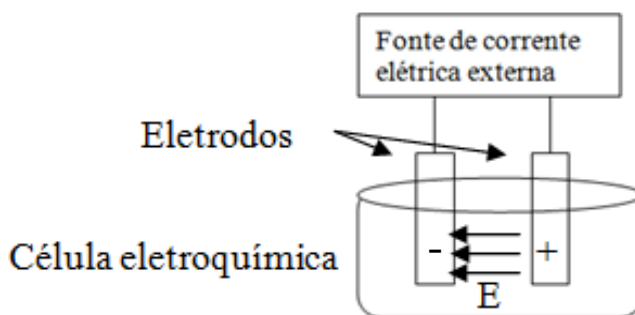


Figura 3. Esquema de uma célula eletroquímica contendo eletrodos e fonte de corrente externa que carrega os eletrodos com cargas opostas, positiva e negativa, formando o campo eletrostático.

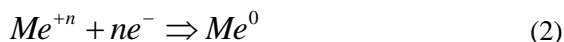
O campo eletrostático, em consequência da fonte externa, tem seu vetor orientado no sentido do eletrodo negativo (-). No interior da célula eletroquímica, os cátions são movimentados no mesmo sentido do vetor campo eletrostático e os ânions no sentido oposto. A transferência de carga entre eletrodo/solução pode ser classificada com um processo **catódico**, no qual o eletrodo adquire carga negativa ou **anódica**, na qual o eletrodo adquire carga positiva.

O processo químico envolvido na eletroquímica pode ser entendido pelo exemplo de uma barra de um metal genérico, Me , mergulhada em uma solução que contenha os íons metálicos Me^{+n} dissolvidos. Nesta situação, a reação 1

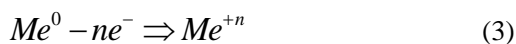


se estabelece na superfície do eletrodo até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido.

A alteração da situação de equilíbrio pela fonte externa favorece a reação de redução (reação 2) no eletrodo negativo (cátodo)



ou a reação de oxidação (reação 3) no eletrodo positivo (ânodo)



Para um controle minucioso dos potenciais e correntes elétricas envolvidos durante os experimentos, utiliza-se um sistema de eletrodeposição semelhante ao representado pela figura 4. Este é constituído de uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos contendo uma solução eletrolítica e um conjunto de eletrodos (Eletrodo de Trabalho (ET), Contra-eletrodo (CE) e Eletrodo de Referência (ER)) conectados a um equipamento chamado de potenciostato/galvanostato [31].

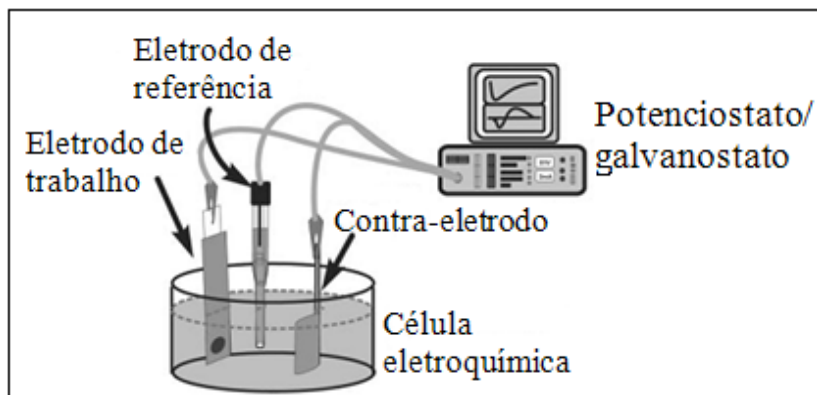


Figura 4. Célula eletroquímica convencional de três eletrodos contendo uma solução eletrolítica e um conjunto de eletrodos (Eletrodo de Trabalho (ET), Contra-eletrodo (CE) e Eletrodo de Referência (ER)) conectados a um equipamento chamado de potenciostato/galvanostato [18, 31].

O potenciostato é um aparelho eletrônico que controla a corrente elétrica entre o ET e o CE e realiza medidas de diferença de potencial entre o ET e o ER. O **eletrodo de trabalho** é o eletrodo onde ocorre a reação química de interesse, o **contra-eletrodo** é um eletrodo constituído por material inerte, geralmente platina ou grafite, e deve promover apenas troca elétrica. O eletrodo de referência é um eletrodo auxiliar com potenciais calibrados em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE – *Normal Hydrogen Electrode*), aceito como em potencial zero. O eletrólito é usualmente uma solução contendo íons positivos e negativos preparados por dissolução de sais metálicos [18].

Para estudar o comportamento da solução eletrolítica na presença de um campo elétrico aplicado é normalmente realizada uma Voltametria Cíclica para identificar os valores de potenciais em que ocorrem as reações de redução e de oxidação. Ela descreve o comportamento eletroquímico da interface eletrodo/eletrólito [32] e é obtida pelo controle e registro da variação de potencial que ocorre entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e pela medida e registro da corrente elétrica que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Na figura 5 está representada uma voltametria cíclica típica. Nesta curva podemos identificar dois picos distintos, o pico de redução E_{red} com corrente elétrica negativa e o pico de oxidação E_{ox} com corrente elétrica positiva.

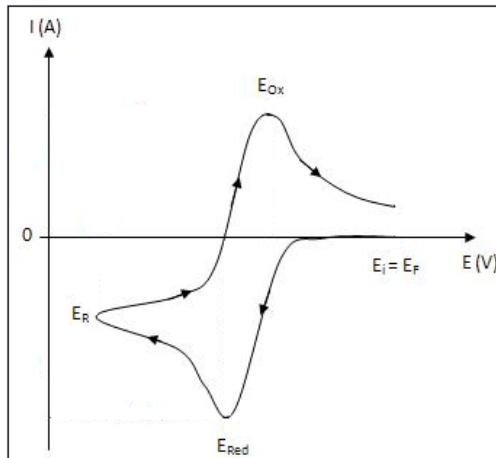


Figura 5. Curva voltamétrica típica onde estão contidos os picos de oxidação E_{ox} e o pico de potencial redutor E_{red} . (adaptado de [30]).

Um modelo para o processo de eletrodeposição pode ser descrito em três passos principais: difusão do íon solvatado na solução e em direção ao eletrodo de trabalho, transferência de elétrons iniciando a adsorção (adátomo) e difusão superficial com incorporação à superfície do eletrodo. A Fig. 6 ilustra o mecanismo de crescimento da camada eletrodepositada [18].

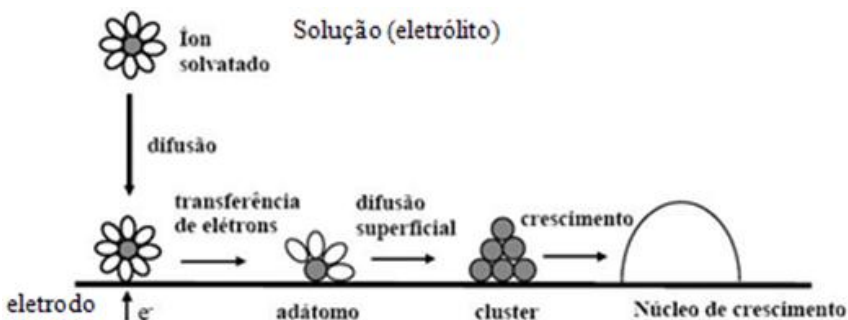


Figura 6. Mecanismo de formação de depósitos na superfície de um eletrodo [31]. Modelo para o processo de eletrodeposição pode ser descrito em três passos principais: difusão do íon solvatado na solução e em direção ao eletrodo de trabalho, transferência de elétrons iniciando a adsorção (adátomo) e difusão superficial com incorporação à superfície do eletrodo.

Os íons metálicos passam por etapas sucessivas até serem incorporados ao depósito. Em solução, tais íons estão solvatados por moléculas de água ou até mesmo formando complexos com os demais componentes desta. Primeiramente, o íon metálico é adsorvido à superfície do eletrodo sendo totalmente ou parcialmente reduzido. O íon metálico torna-se desse modo um adátomo, caracterizado por um estado intermediário entre o estado iônico em solução e o metálico incorporado ao depósito. Este adátomo se difunde ao longo da superfície do eletrodo de trabalho até se fixar em alguma irregularidade, impureza ou um núcleo de crescimento [31].

A obtenção de depósitos com as características desejadas é possível através do controle de alguns parâmetros durante a eletrodeposição. Os principais parâmetros a serem controlados são: a concentração das espécies a serem reduzidas/oxidadas, o pH, a temperatura da solução e o potencial ou a corrente de deposição [32]. Muitos pesquisadores acrescentam aditivos orgânicos na solução para o controle das propriedades morfológicas e mecânicas dos depósitos. Estes parâmetros agem direta ou indiretamente no processo de eletrodeposição, tendo influência nas propriedades morfológicas e estruturais dos depósitos [18, 31].

Características como uniformidade da espessura, microestrutura e a concentração dos elementos numa liga eletrodepositada dependem dos fatores cinéticos e termodinâmicos, além das características intrínsecas de cada espécie química para o transporte de massa e carga e das condições de distribuição de corrente no eletrodo de trabalho [33].

Existem diversas técnicas de eletrodeposição dependendo do sistema eletroquímico e das propriedades desejadas para o depósito. Para a deposição de metais as principais técnicas de eletrodeposição são a eletrodeposição *potenciostática*, a *galvanostática* e a *pulsada* [18].

No método de eletrodeposição potenciostática o potencial elétrico medido entre o ET e o ER é mantido constante e a variação da corrente elétrica que ocorre durante o processo informa a taxa com que ocorrem as reações eletroquímicas. A curva I vs. t chamada *transientes de corrente* (figura 7) fornece algumas informações a respeito do mecanismo de crescimento das camadas depositadas, além de determinar a quantidade de carga elétrica envolvida. Esta quantidade está diretamente relacionada com a espessura da camada depositada [34].

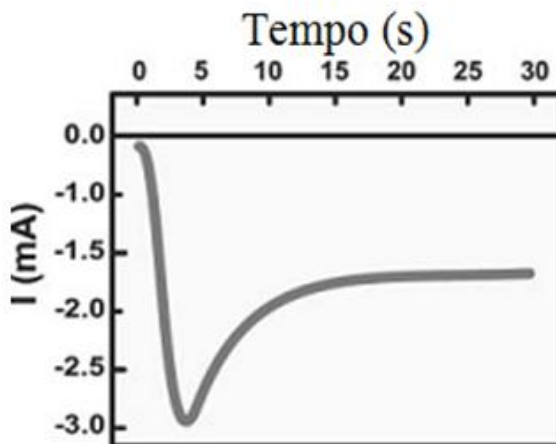


Figura 7. Transientes de corrente [31] típico para o método de eletrodeposição potenciostática no qual o potencial elétrico medido entre o ET e o ER é mantido constante e a variação da corrente elétrica que ocorre durante o processo informa a taxa com que ocorrem as reações eletroquímicas.

No método de eletrodeposição galvanostática, a corrente que flui entre o ET e o CE é mantida constante. A figura 8 mostra a curva obtida após uma deposição pelo método galvanostático.

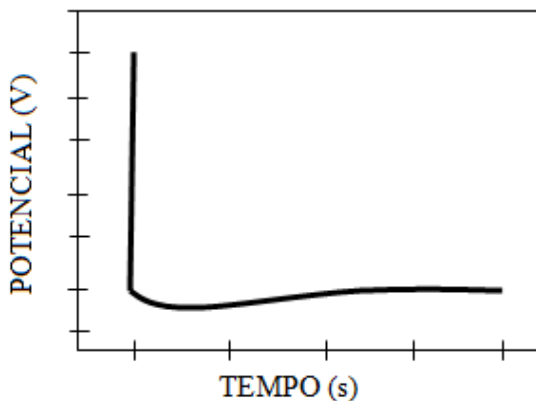


Figura 8. Curva do potencial versus tempo típico para o método de eletrodeposição galvanostática, a corrente que flui entre o ET e o CE é mantida constante.

Outro método de deposição, chamado de deposição pulsada, aplica pulsos de corrente ou tensão elétrica que são controlados pelo potenciostato/galvanostato [30]. Os metais depositados por corrente pulsada possuem menor quantidade de hidrogênio adsorvido à superfície, diminuindo a tensão interna dos revestimentos quando comparados, aos obtidos por corrente contínua. Praticamente todos os metais e ligas são citados como podendo tirar benefícios desta técnica, ao nível de diferentes propriedades tais como: estrutura, dureza, pureza ou composição para as ligas [32]. Além disso, é possível formar camadas de depósitos com composições distintas (multicamadas) [31]. A figura 9 (a) ilustra pulsos de potenciais controlados pelo potenciostato e em 9 (b) um transiente de corrente típico de uma eletrodeposição pelo método pulsado.

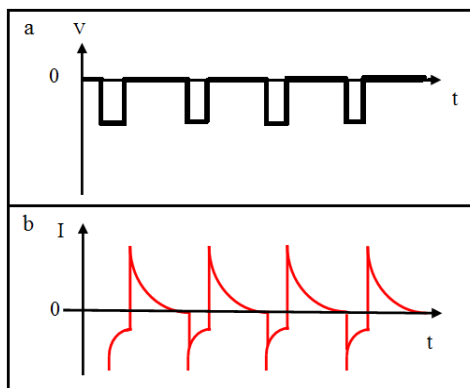


Figura 9. (a) Ilustra pulsos de potenciais controlados pelo potenciostato e em (b) um transiente de corrente típico de uma eletrodeposição pelo método pulsado.

A técnica de eletrodeposição pulsada é muito influenciada e limitada por parâmetros elétricos gerados pelas trocas de cargas entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito, como por exemplo, o carregamento e descarregamento da *dupla camada* existente na interface metal/solução [33, 35]. A dupla camada é formada na interface entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito, e pode ser considerado como o equivalente a um capacitor de placas paralelas [18, 30]. A figura 10 ilustra a dupla camada também conhecida como dupla camada de Helmholtz.

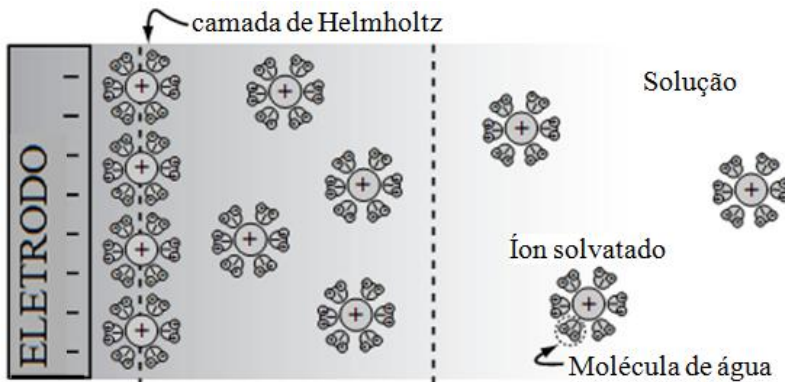


Figura 10. Esquema da dupla camada elétrica de Helmholtz [18].

Durante uma eletrodeposição pulsada, a corrente aplicada é decomposta em duas componentes. Uma das componentes é a capacitiva e corresponde ao carregamento da dupla camada, e a outra componente é a faradaica, que corresponde a transferência de carga com o eletrodo durante a eletrodeposição. Num primeiro momento a corrente capacitiva tem sua contribuição voltada para o carregamento da dupla camada, nesse momento não há formação de depósitos [18].

A curva típica de uma resposta transitória a um pulso de tensão é apresentada na figura 11. No começo do pulso aparece o trecho referente à carga da dupla camada, que provém do fato que a interface ET/solução se comporta como um condensador plano. Depois, pode-se distinguir o patamar faradaico entre os tempos τ_c e τ_f característicos que designam respectivamente o fim da carga da dupla camada e o fim da carga faradaica. A pausa do pulso de tensão traduz-se na descarga da dupla camada [35].

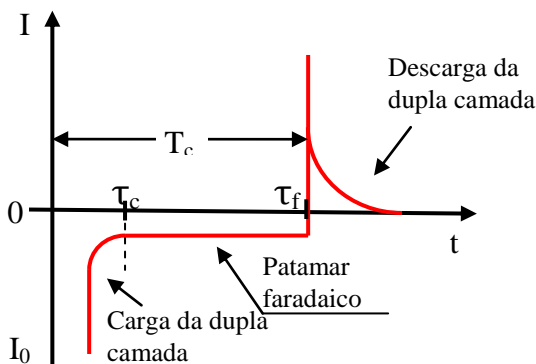


Figura 11. Transiente de um pulso de tensão. No começo do pulso aparece o trecho referente à carga da dupla camada, depois, o patamar e o fim da carga faradaica seguido pela descarga da dupla camada [35].

3.4. Eletrodeposição de Fe_3O_4

Filmes de magnetita têm sido depositados sobre substrato policristalino e monocristalino usando técnicas de ablação por laser pulsado (*pulsed laser ablation*) [36], epitaxia por feixe molecular (*molecular beam epitaxy, MBE*) [7], pulverização catódica (*sputtering*) [8] ou ainda por oxidação de depósitos de Fe [15].

Kothari et al. [12] mostraram ser possível eletrodepositar, por deposição anódica (eletrodo de trabalho recebe elétrons da solução), filmes epitaxiais de Fe_3O_4 em substratos de Au monocristalino [36, 37]. O método usado por estes autores é uma modificação do processo de galvanização de ferrita desenvolvido por Abe et al. [38].

Em outros trabalhos de Kothari et al. [39] foi eletrodepositado Fe_3O_4 pela oxidação de Fe(II) em atmosfera de Ar (argônio) a 90 °C. Segundo estes autores, o problema desse método está em excluir moléculas de oxigênio do meio reacional para garantir que a oxidação ocorra apenas na presença do argônio.

A alternativa buscada por Kothari et al. [12] para evitar a necessidade de se excluir o oxigênio molecular do eletrólito foi baseada

no método hidrotérmico desenvolvido por Sapiesszko e Matijevic [40] para produzir pós de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 a partir de Fe(III)-TEA , na presença de oxidantes ou agentes redutores a $250\text{ }^\circ\text{C}$. Modificando esse método, os autores produziram filmes de Fe_3O_4 por deposição catódica (eletrodo de trabalho é fornecedor de elétrons para a solução), através da redução eletroquímica do Fe(III) complexado com trietanolamina (TEA). Nesse processo o Fe(III) é eletroquimicamente reduzido para produzir filmes de Fe_3O_4 a temperaturas na faixa de 60 a $90\text{ }^\circ\text{C}$.

De acordo com a literatura [12], o processo de eletrodeposição da magnetita pode ocorrer em duas etapas conforme representado na figura 12, ou seja, primeiramente Fe(III) complexado com TEA é **eletroquimicamente** reduzido a Fe^{2+} e TEA. Em seguida, o Fe^{2+} reage **quimicamente** com Fe(III) e com TEA contidos na solução para formar Fe_3O_4 . Este processo pode ser descrito pelas reações 4 e 5.

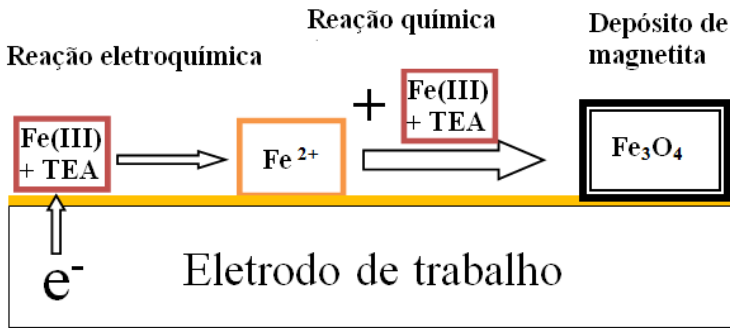
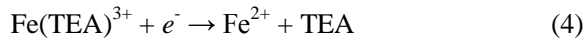


Figura 12. Processo de eletrodeposição de magnetita, no qual Fe(III) complexado com TEA é eletroquimicamente reduzido a Fe^{2+} e TEA. Em seguida, o Fe^{2+} reage quimicamente com Fe(III) e com TEA contidos na solução para formar Fe_3O_4 .

Como o processo de deposição por reações de redução consiste na transferência de elétrons do eletrodo para os íons da solução, medindo-se a corrente na célula eletroquímica pode-se calcular o número de íons reduzidos. Considerando uma deposição com eficiência

de 100%, uma idealização que considera que todos os íons reduzidos são incorporados no depósito e que não esteja ocorrendo outras reações de redução ou oxidação em paralelo, como a evolução de hidrogênio, o volume de material depositado poderá ser estimado a partir da carga elétrica depositada. Na deposição específica de Fe_3O_4 o Fe na solução está sendo reduzidos conforme a reação 6:



A quantidade de material depositado pode ser obtida com a Equação 2 que fornece a carga total dos elétrons transferidos, onde N é o número de átomos, $e = -1,6 \times 10^{-19} C$ é a carga de cada elétron e n é o número de elétrons reduzidos por átomo.

$$Q = Nne = it \quad (2)$$

O número N de átomos pode ser expresso pela equação 3

$$N = mN_a / M \quad (3)$$

onde m é a massa, $N_a = 6,02 \times 10^{23}$ é o número de Avogadro (número de átomos em um mol) e M é o peso atômico. Usando as equações 2 e 3 e também, a constante de Faraday, $F = Nae = 96485 C.mol^{-1}$, obteremos a equação 4 para a massa de material depositado.

$$m = M.i.t / n.F \quad (4)$$

A massa de material depositado obtido pela equação 3 é referente ao Fe^{2+} e não a massa de magnetita depositada. Conforme reação 5 cada Fe^{2+} irá se ligar a 2Fe e 4O. A massa total de magnetita depositado será a soma massa obtida pela equação 4 com a massa de ferro e oxigênio obtida com a equação 3. Usando a expressão da densidade, $d = m/V$, (densidade da magnetita é $5,197 g/cm^3$) obtemos o volume de magnetita depositado.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A etapa experimental objetiva a produção de filmes finos de magnetita com a técnica de eletrodeposição. Nesse capítulo serão descritos o arranjo experimental, a síntese do eletrólito, a montagem do substrato usado como eletrodo de trabalho, os métodos aplicados para

eletrodepositar magnetita e, ainda, as técnicas de caracterização (difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, magnetometria de amostra vibrante, medida elétrica e magnetorresistência) das amostras.

4.1. Sistema de Eletrodeposição

As eletrodeposições serão realizadas numa célula eletroquímica convencional de três eletrodos conectados a um potenciostato, controlado por um microcomputador que possibilita registrar os potenciais e correntes elétricas obtidas durante a realização dos experimentos, como está sendo mostrado na figura 13. Os três eletrodos são: o eletrodo de trabalho (ET), um contra-eletródo (CE) e um eletrodo de referência (ER). O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado (SCE), que fornece um potencial de 0,240 V em relação ao eletrodo de hidrogênio. O contra-eletródo utilizado foi uma lâmina de platina. O eletrodo de trabalho foi constituído por substrato de cobre ou de ouro.

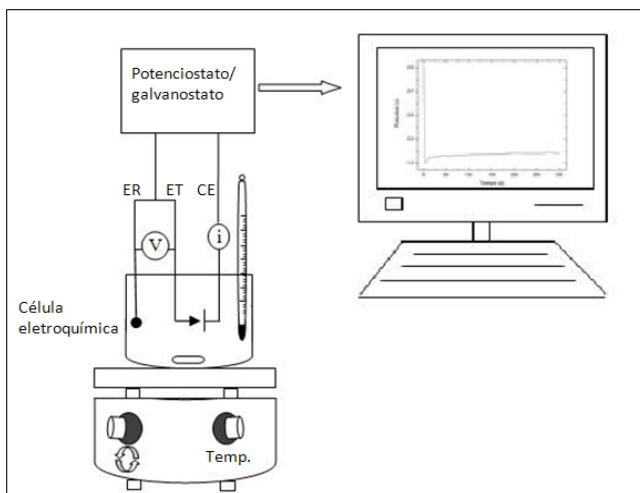


Figura 13. Ilustração do arranjo experimental que mostra célula eletroquímica convencional de três eletrodos conectados a um potenciostato, controlado por um microcomputador.

A célula eletroquímica é montada sobre um agitador magnético com controle de temperatura para que se obtenha homogeneidade do

eletrólito nas proximidades do eletrodo de trabalho e também que as reações ocorram com a solução à temperatura desejada.

4.2. Eletrólito

Neste trabalho filmes finos de magnetita foram formados a partir de uma solução alcalina de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ complexada com trietanolamina TEA. Duas soluções foram utilizadas e serão diferenciadas pelos nomes eletrólito 1 e eletrólito 2. A tabela 2 mostra as concentrações dos reagentes usados na obtenção dos eletrólitos.

O eletrólito 1 foi preparado pela adição rápida de Fe(III) dissolvido em água deionizada a uma solução de NaOH e TEA a temperatura ambiente. O eletrólito 2 foi preparado pela adição lenta de Fe(III) , dissolvido em água deionizada, a uma solução de NaOH e TEA a 65°C .

Cada série de experimento ocorreu com uso de uma nova solução. Este procedimento foi adotado em virtude da mudança de coloração do eletrólito observado no dia seguinte de sua formulação. Essa degradação pode ser resultado da oxidação da solução e formação de hidróxido.

Tabela 2. Concentração dos reagentes usados no eletrólito 1 e no eletrólito 2.

Reagente	Concentração (M)	
	Eletrólito 1	Eletrólito 2
Fe (III)	0,09	0,09
NaOH	0,75	2
TEA	0,04	0,1

4.3. Voltametria

Antes de cada série de deposições e após o preparo da solução eletrolítica, obteve-se uma curva de voltametria cíclica para verificar o comportamento da solução identificando os picos de potenciais em que ocorrem as reações, de redução e oxidação, e, conseqüentemente, a deposição de magnetita.

Nesse procedimento o equipamento controla a corrente elétrica entre o ET e o CE e realiza medidas de tensão elétrica entre o ET e o ER. Com as aquisições das medidas de corrente e tensão elétrica a taxa

de 20 mV/s é construído a Curva Voltamétrica. Para isso foram definidos dois potenciais que limitam o ciclo -0,4 V e -1,3 V vs. SCE.

A voltametria cíclica foi realizada em todos os experimentos com eletrodo de trabalho de cobre e de ouro e com o eletrólito a temperatura de 65 °C.

4.4. Métodos de Eletrodeposição

Para a deposição de metais os principais métodos de deposição são a eletrodeposição potenciostática, a galvanostática e a pulsada. Neste trabalho, a eletrodeposição ocorreu com uso do equipamento EG&G Princeton Applied Research (modelo potenciostat/galvanostat).

O método de deposição galvanostática foi usado com eletrólito 1 e com o eletrólito 2. Os experimentos foram realizados com o eletrólito a temperatura de 65 °C e configurados para diferentes valores de corrente elétrica e tempo de deposição.

A eletrodeposição potenciostática foi empregada para crescer filmes finos usando o eletrólito 2. Os experimentos foram realizados aplicando potencial constante de -1,1 V vs. SCE e configurados para diferentes parâmetros de temperatura do eletrólito e de tempo de deposição.

O método de deposição pulsada formou filmes finos a partir do eletrólito 2 a temperatura de 90 °C. O experimento consistiu da aplicação de pulsos de tensão alternando entre dois valores de potencial -1,1 e -0,6 V. Os pulsos com potencial de -1,1 V formam depósitos de magnetita e os outros de -0,6 V não depositam nenhum material, pois é aplicado de potencial de equilíbrio. Todos os pulsos do potencial de equilíbrio terão duração de 2 s. A duração dos pulsos de deposição (-1,1 V) foi determinada pela razão entre tempo de deposição e a quantidades de pulsos de deposição. A escolha do tempo de deposição não inclui os tempos de aplicação do potencial de equilíbrio. A tabela 3 apresenta os eletrólitos, os substratos e os parâmetros usados em cada método de eletrodeposição.

Tabela 3. Parâmetros experimentais.

	Métodos de Eletrodeposição		
	Galvanostático	Potenciostático	Pulsado
ELETRÓLITO	1 e 2	2	2
SUBSTRATO	Cobre	Cobre e Ouro	Ouro
T (°C)	65	55, 65, 70, 80, 90	90
[T _d] - Tempo de deposição (s)	30, 60, 120, 1800, 2400, 3600	5, 10, 20, 40, 300, 1200, 1800, 2400, 3600	5, 10, 20, 40, 300
I (mA/cm ²)	-3, -4, -5, -6		
E (V)		-1,1	-1,1
Potencial de equilíbrio (V)			-0,6
Tempo de aplicação do potencial de equilíbrio (s)			2
[Q _p] - Quantidades de pulsos			1, 2, 4, 8, 16, 32, 300
Duração do pulso			T _d /Q _p

4.5. Eletrodo de Trabalho

Neste trabalho foram utilizados dois materiais como eletrodo de trabalho que são o cobre e o ouro. As etapas de preparação e limpeza de cada um deles estão descritas abaixo.

A montagem do eletrodo de trabalho de cobre inicia cortando pedaços, com dimensões de 1 por 2 cm, de uma placa de circuito impresso simples adquirida comercialmente (placa de baquelite revestida por cobre em um dos lados). Esse eletrodo foi limpo em banho de acetona e em ultra-som durante 6 minutos. Posteriormente, ficou em espera imerso em ácido fosfórico. Antes de ser utilizado foi lavado com água deionizada e secado com gás argônio.

Os depósitos de magnetita crescidos com uso do eletrólito 1 têm como característica possuir forma de pó com pouca aderência ao substrato e entre seus próprios grãos. Essa característica tornou muito

instável as medidas de transporte elétrico feitas ao fixar eletrodos com cola prata na superfície. Esse problema motivou o procedimento de fazer uma fenda que divide o cobre do substrato em duas regiões isoladas eletricamente (figura 14(a)). Desse modo é possível fazer contato elétrico diretamente sobre o cobre e garantir que a camada de Fe_3O_4 que recobre as duas regiões do substrato seja um caminho único para a passagem da corrente elétrica necessária para as medidas de transporte elétrico (figura 14(b)).

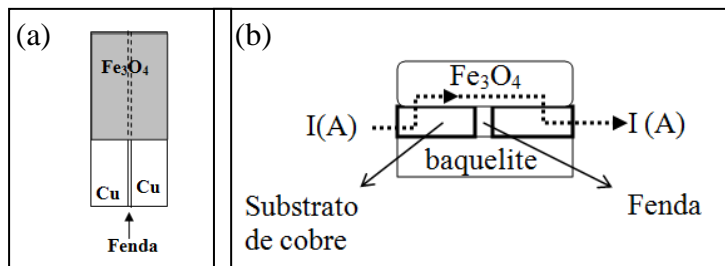


Figura 14. (a) representa o revestimento de cobre, a fenda e as duas regiões isoladas eletricamente e recobertas com depósito de Fe_3O_4 ; (b) mostra a camada de Fe_3O_4 que recobre as duas regiões de cobre do eletrodo de trabalho criando o caminho único para a passagem de corrente elétrica.

O eletrodo de trabalho de ouro tem basicamente as seguintes etapas em seu procedimento (figura 15): recobrimento superficial de uma lâmina de silício com uma camada de 50 nm de ouro, fazer contato elétrico entre o Si e uma haste de aço inox e fixar o Si a haste.

O processo de montagem e limpeza do eletrodo de trabalho está ilustrado na figura 15 e segue os seguintes passos:

- i. Clivagem do disco de Si: lâminas de Si tipo n com área média de aproximadamente 1 cm^2 são obtidas por clivagem de lâminas comerciais monocristalinas circulares crescidas na orientação (100) com resistividade entre 1 e $10 \Omega\text{cm}$, e com uma face polida e outra rugosa.
- ii. Limpeza da lâmina em água destilada e em uma solução diluída de ácido fluorídrico 5 % para formar uma superfície hidrogenada, hidrofóbica e livre de oxidação;

- iii. Evaporação do ouro na parte lisa do Si em uma evaporadora Thermionics 3 KW e-Gun;
- iv. Contato elétrico da parte rugosa da lâmina de silício à haste inoxidável por meio da liga GaIn. A liga garantirá um contato ôhmico entre o suporte e o Si;
- v. Fixação do Si na haste pela fita adesiva que deixa exposta apenas a região com área circular de $0,5 \text{ cm}^2$, onde é realizada a eletrodeposição.

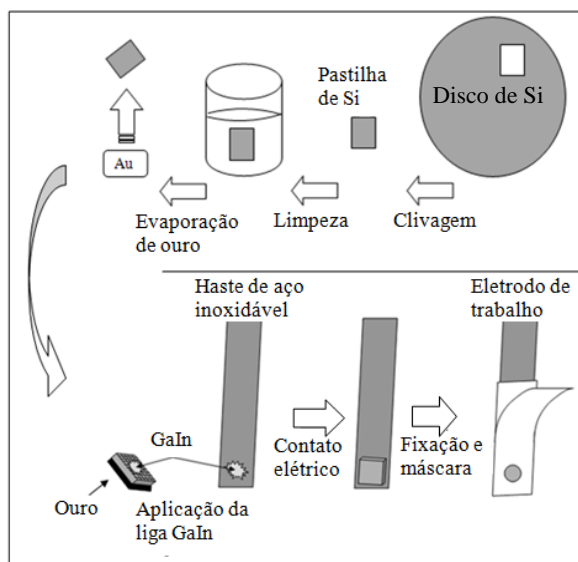


Figura 15. Esquema do processo de limpeza do substrato e montagem do eletrodo de trabalho que apresenta basicamente as etapas: recobrimento superficial de uma lâmina de silício com uma camada de 50 nm de ouro, contato elétrico entre o Si e uma haste de aço inox e fixação o Si a haste.

4.6. Técnicas de Caracterização

No estudo dos filmes eletrodepositados foram utilizadas técnicas que forneceram informações sobre a morfologia, estrutura, composição, propriedades magnéticas e propriedades de transporte elétrico. Nas seções seguintes estas técnicas serão descritas brevemente.

4.6.1. Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é utilizada para o estudo das propriedades dos materiais e é uma das principais técnicas de caracterização estrutural. Consiste basicamente na incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra e da análise da intensidade do feixe difratado em função do ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra.

A difração de raios X é devida essencialmente a existência de coincidência de fase, também denominada interferência construtiva, entre duas ou mais ondas eletromagnéticas. Assim um feixe de raios X difratado pode ser definido como um feixe composto por um grande número de raios espalhados que se reforçam mutuamente, em condições especiais de coincidência de fase de todos os átomos pertencentes a planos paralelos.

A figura 16 ilustra o processo onde o feixe de raios X incide sobre o material cristalino formando um ângulo θ com o plano da amostra é espalhados.

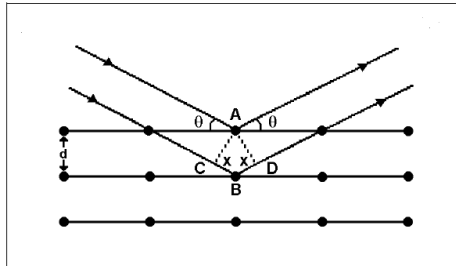


Figura 16. Ilustra o processo onde o feixe de raios X incide sobre o material cristalino formando um ângulo θ com o plano da amostra é espalhados [41].

O fenômeno de interferência construtiva ocorrerá quando a diferença nos comprimentos dos caminhos dos dois raios for igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Esta diferença de comprimento de percurso é igual à $CB + BD$. Se $CB = BD = x$, então $n\lambda$ deve ser igual a $2x$ para reforço, onde n é um número inteiro. Contudo, $x = d \sin\theta$, onde d é o espaço interplanar. Assim, a condição final de reforço verificada pela Lei de Bragg é dada pela equação 2 [42]:

$$n \lambda = 2 d \sin\theta \quad (2)$$

O efeito do fenômeno da refração de raios X é muito pequeno e pode ser desprezado na maioria dos casos, assim, a Lei de Bragg não considera este efeito. A difração de raios X pode ser empregada em análise química, na determinação da orientação do cristal e na determinação de tamanho de cristalitos [41].

Neste trabalho, o emprego da técnica de DRX tem como finalidade principal a determinação da estrutura cristalina dos filmes eletrodepositados pelo método pulsado em diferentes condições experimentais. As medidas de DRX foram realizadas com o difratômetro PanAnalytical X'pert PRO Multi-Purpose usando como radiação incidente Cu-K α ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), na faixa de 30 até 90 graus. O equipamento opera com um potencial de 40 kV e 30 mA de corrente elétrica. A estrutura das amostras é determinada por comparação entre os difratogramas experimentais e os dados cristalográficos catalogados em *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) para a magnetita.

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), com a colaboração do professor Dr. Alexandre de Cas Viegas, possibilitando a caracterização das amostras obtidas neste trabalho.

4.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização onde a interação de um feixe de elétrons focalizado sobre uma área ou microvolume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar propriedades das amostras, tais como composição, superfície topográfica, cristalografia, etc.

O microscópio eletrônico de varredura apresenta uma coluna de alto vácuo, onde os elétrons são gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente e são acelerados por uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ a $\sim 6\text{ }\mu\text{m}$, dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise.

Os sinais gerados pela interação dos elétrons com a superfície da amostra podem ser observados na figura 17. Os elétrons acelerados pelo canhão chegam a amostra e interagem através de vários processos. Os elétrons gerados pela interação entre o feixe incidente e a amostra podem ser divididos em três tipos, elétrons retroespalhados, secundários e Auger [43]. Uma parcela dos elétrons que chegam à amostra é refletida sem perda de energia, esses elétrons são chamados de elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários são elétrons de baixa energia (abaixo de 50 eV) formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo, devido a interação com os elétrons primários de alta energia que incidem na superfície da amostra. Quando um elétron de uma camada interior de um átomo é arrancado por um elétron de alta energia do feixe incidente, o átomo pode retornar ao seu estado de energia original com o deslocamento de um elétron de uma camada mais externa para a camada interior vaga. Neste processo, existe liberação de energia que é acompanhada ou pela emissão de um fóton.

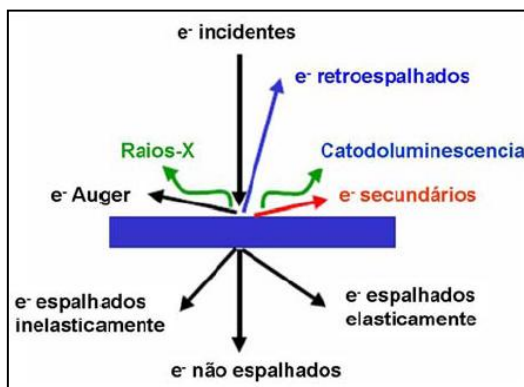


Figura 17. Sinais gerados pela interação dos elétrons com a superfície da amostra. Os elétrons acelerados pelo canhão chegam a amostra e interagem através de vários processos. Os elétrons gerados pela interação entre o feixe incidente e a amostra podem ser divididos em três tipos, elétrons retroespalhados, secundários e Auger [43, 44].

Para a formação de uma imagem são utilizados principalmente os elétrons secundários. A quantidade de elétrons secundários gerados na amostra em relação ao feixe incidente é proporcional ao ângulo de incidência do feixe e a normal à superfície. Os elétrons secundários são atraídos até o detector que é mantido positivamente carregado,

convertidos em pulsos elétricos e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Para construir uma imagem completa da superfície o feixe de elétrons varre a área da amostra a ser analisada. O contraste da imagem é obtido pelo número de elétrons secundários captados pelo detector [31].

A espectroscopia de raios X por energia dispersiva (*EDS - Energy Dispersive Spectrometry*) é uma ferramenta analítica predominante para caracterização química [44]. A emissão de fóton resulta no espectro característico de raios X e é característica dos elementos que o gerou, possibilitando uma análise química do material [31].

No caso da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, a geração do feixe de elétrons é através de um canhão de emissão de campo, daí o nome FEG (*do inglês, Field Emission Gun*). Este tipo de canhão é composto por monocristal de tungstênio com uma ponta muito fina (algumas dezenas de nanômetros de diâmetro). Com a aplicação de uma diferença de potencial entre esta ponta e um eletrodo, ocorre o acúmulo de elétrons na ponta, que devido a sua dimensão passa a emitir esses elétrons que serão acelerados até a superfície da amostra. Neste caso o feixe de elétrons tem um diâmetro bastante reduzido, e pode gerar imagens com magnificação de até 650.000 vezes e resolução de 1 nm [31].

As análises de microscopia eletrônica de varredura, de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução e de EDS dos filmes formados neste trabalho foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. O equipamento de MEV JEOL JSM-6390LV utilizado neste trabalho, opera numa voltagem de aceleração de 0,5 a 30 kV e permite magnificações de 25x a 300000x. Já as análises de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução foram realizadas no equipamento JEOL JSM-6701F com tensão de aceleração de 0,5 a 30 kV, o qual permite magnificações entre 25x e 650000x.

4.6.3. Magnetometria de Amostra Vibrante

A magnetometria de amostra vibrante (*VSM- vibrating sample magnetometer*) é uma técnica utilizada para a determinação das propriedades magnéticas dos materiais através de medidas da magnetização em função do campo magnético aplicado. Para isso é utilizado um equipamento chamado magnetômetro de amostra vibrante. Os componentes básicos de um magnetômetro são: Fonte de corrente,

eletoímã, sensor de campo magnético, sistema para movimentação da amostra [45].

Na figura 18 está um diagrama de um magnetômetro VSM. A amostra é fixa na extremidade de uma haste rígida e colocada em um campo magnético, medido por um sensor Hall. Com a rotação da haste este campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na direção longitudinal ao plano da amostra. A outra extremidade da haste é fixada à membrana de um auto-falante que fornece a frequência de vibração da amostra.

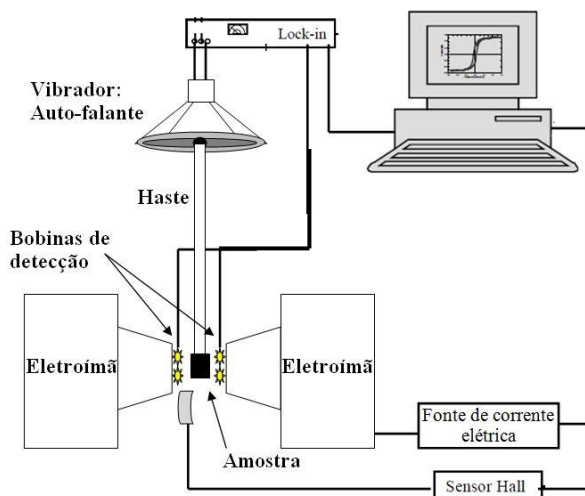


Figura 18. Diagrama de um magnetômetro VSM. A amostra é fixa na extremidade de uma haste rígida e colocada em um campo magnético, medido por um sensor Hall. A outra extremidade da haste é fixada à membrana de um auto-falante que fornece a frequência de vibração da amostra.

O funcionamento básico de um magnetômetro pode ser descrito da seguinte forma: a fonte de corrente fornece corrente elétrica para as bobinas do eletroímã que geram um campo magnético na região onde se encontra a amostra. A amostra é magnetizada e por sua vez produz um campo induzido. Fazendo uma amostra vibrar à frequência f , uma tensão alternada de mesma frequência é induzida nas bobinas de detecção, gerando um sinal elétrico. Através deste sinal elétrico, obtemos a magnetização (J) da amostra para cada valor de campo aplicado (H)

[46]. O gráfico J vs. H fornece a curva de interesse chamada de curva de histerese.

4.6.4. Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica é feita pela técnica das duas pontas. A técnica de medida de duas pontas é usada para a medida de resistividades e resistências de filmes finos. Trata-se, em princípio, de um método não destrutivo, muito embora a pressão exercida pelos eletrodos sobre a superfície da amostra possa vir a danificar o material caso venha a ser excessivamente alta. A grande vantagem do método é a simplicidade da medida.

Na figura 19 está representado um arranjo experimental para uso da técnica. Basicamente o computador controla o funcionamento do potenciostato, que além de ser uma fonte de corrente elétrica é um medidor de potencial elétrico. O potenciostato aplica corrente elétrica nos terminais conectados a amostra. O equipamento determina o potencial elétrico para cada valor de corrente aplicada e conforme configurado pelo operador, ele inicia e termina a aquisição de dados nos potenciais inicial e final previamente estabelecido. As medidas elétricas, tensão (V) e corrente (I), serão os pontos experimentais que formarão a curva I-V. A forma da curvas I-V é um indicativo de como ocorre o transporte elétrico e se a amostra tem caráter ôhmico ou não-ôhmico.

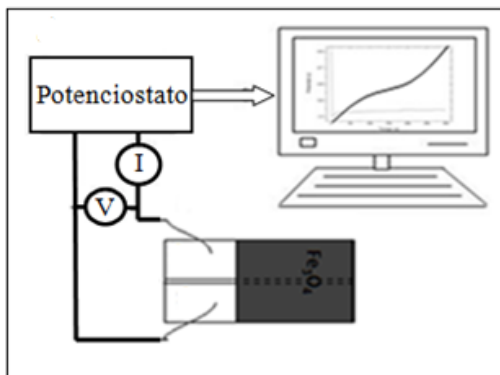


Figura 19. Desenho do sistema usado para realizar as medidas elétricas. Basicamente o computador controla o funcionamento do potenciostato, que além de ser uma fonte de corrente elétrica é um medidor de potencial elétrico.

A técnica de duas pontas empregada em amostras crescidas sobre substrato de cobre foi realizada fixando as pontas com garras do tipo jacaré em cada uma das regiões de cobre. Em amostras crescidas sobre substrato de silício revestido por ouro o contato elétrico entre foi feito encostando uma das pontas sobre a região de depósito e a outra sobre o revestimento de ouro.

O transporte de corrente elétrica pode ser descrito pela Lei de Ohm [47] dada pela equação 3,

$$I = GV \quad (3)$$

onde I é a corrente que percorre o condutor quando sujeito a diferença de potencial V . A constante de proporcionalidade G é chamada de condutância e é característica de cada sistema. O inverso da condutância é chamado de resistência elétrica R [47] (equação 4).

$$R = 1/G \quad (4)$$

Coey et al (2002) em estudos sobre as propriedades elétrica e magnetorresistiva entre contato elétrico localizado de Fe_3O_4 observou a característica não linear da curva $I \times V$ [32]. Em seu trabalho, Segundo Coey, o valor de G pode ser obtido a partir de uma curva $I \times V$ de comportamento não-ôhmica ajustando a curva com a equação experimental 5 [32],

$$I = GV + cV^3 \quad (5)$$

onde I é a corrente elétrica, V a diferença de potencial, G a condutância e c uma constante de proporcionalidade. Segundo estes autores o valor de c é proporcional a G , e se relacionam pela equação 6, de modo que para a magnetita obtiveram o expoente $\beta = 0,3$.

$$c \propto G^\beta \quad (6)$$

4.6.5. Magnetorresistência (MR)

O sistema que determina o percentual magnetorresistivo está representado na figura 20. Este sistema é composto por um computador, um voltímetro, uma fonte de tensão, um controlador de corrente elétrica, uma bobina geradora de campo magnético (eletroímã), sensor Hall e porta amostra.

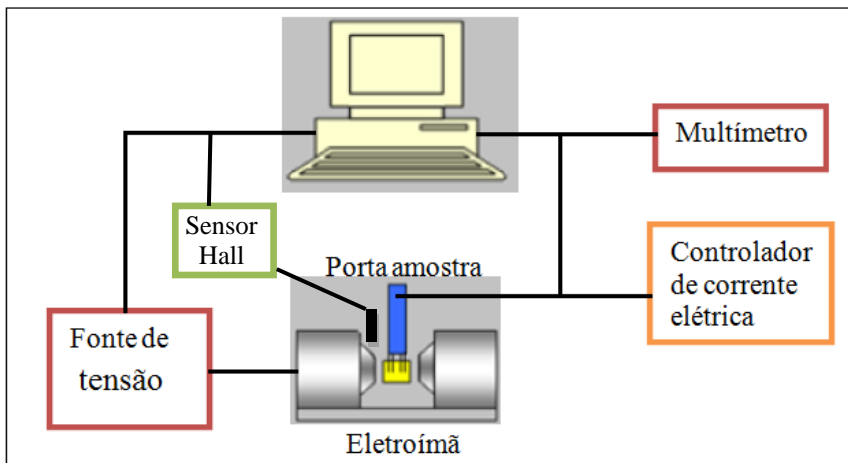


Figura 20. Representação do sistema que determina o percentual magnetorresistivo. O sistema é composto por um computador, um voltímetro, uma fonte de tensão, um controlador de corrente elétrica, uma bobina geradora de campo magnético (eletroímã), sensor Hall e porta amostra.

Nesta técnica o computador fará o controle e a aquisição de dados provenientes do sensor Hall e do multímetro. A amostra será posicionada entre dois eletroímãs (bobina de Helmholtz), que alimentado pela fonte de tensão geram campo magnético cuja intensidade é determinada pelo sensor Hall. O controlador de corrente elétrica aplica uma corrente elétrica constante aos terminais conectados na amostra. A amostra quando sujeita a variação do campo magnético tem sua resistividade alterada e indicada pela variação de potencial lido pelo multímetro.

A curva de MR representa a variação percentual da resistência elétrica em função do campo magnético aplicado. A resistência elétrica é obtida pela equação 7,

$$R(H) = V(H) / I \quad (7)$$

onde $V(H)$ é o potencial obtido em função do campo magnético, $R(H)$ é a resistência elétrica para um determinado valor de campo magnético e I é a corrente elétrica aplicada para a medida.

O percentual de variação da resistência elétrica em função do campo magnético é determinada pela equação 8,

$$MR(H) = 100[R_m - R_0]/R_0 \quad (8)$$

onde R_m é o valor da resistência elétrica quando o campo magnético é máximo e R_0 é o maior valor de resistência elétrica em baixo campo [18, 48, 49].

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos na caracterização elétrica, magnética e química dos filmes produzidos por eletrodeposição neste trabalho.

5.1. Voltamograma e Transientes

A voltametria cíclica foi feita para caracterizar o processo de deposição catódico e para determinar a densidade de corrente apropriada a ser usada na eletrodeposição de magnetita. Os parâmetros usados na obtenção da curva voltamétrica (CV) são: taxa de variação do potencial de 20 mV/s, eletrodo de trabalho de cobre, temperatura da solução de 65 °C e potencial variando entre -0,4 e -1,3 V vs. SCE.

Na figura 21 são apresentados os voltamogramas para os eletrólitos 1 e 2. Nesta figura observa-se que a reação de redução começa em torno de -1,0 V vs. SCE. O voltamograma do eletrólito 1 mostra pico catódico em -1,1 e pico anódico localizado em -0,95 V vs.

SCE, e o voltamograma do eletrólito 2 mostra pico catódico em -1,24 e pico anódico em -1,05 V vs. SCE.

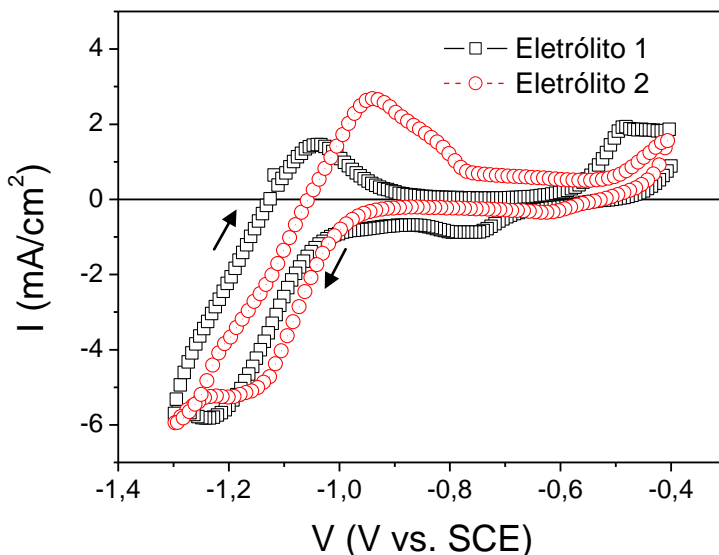


Figura 21. Curvas voltamétricas para os eletrólitos 1e 2 com taxa de varredura do potencial de 20 mV/s sobre o eletrodo de trabalho de cobre e temperatura de 65 °C e potencial variando entre -0,4 e -1,3 V vs. SCE.

A figura 22 mostra os transientes de voltagem de depósitos de Fe_3O_4 obtidos a partir do eletrólito 1 a 65 °C pelo método galvanostático com aplicação de -3, -4, -5 ou -6 mA/cm² durante 1800s sobre o eletrodo de trabalho de cobre. É observado na figura 22, que a formação dos filmes inicia com valores de potencial entre -0,95 e -1,05 V vs. SCE, independente da corrente aplicada. O transiente de voltagem das amostras formadas com -4 mA/cm² apresentam potencial constante que fica em torno de -1,0 V vs. SCE. Esse valor de tensão é o mesmo indicado na CV, para o eletrólito 1, como sendo o potencial de início do pico catódico. Os filmes formados com correntes de -5 e -6 mA/cm² apresentam, após o início, um aumento do potencial de deposição, indicando o comportamento esperado pelo voltamograma, ou seja, potenciais mais elevados correspondem a correntes maiores e a taxas mais elevadas de redução das espécies químicas no eletrodo.

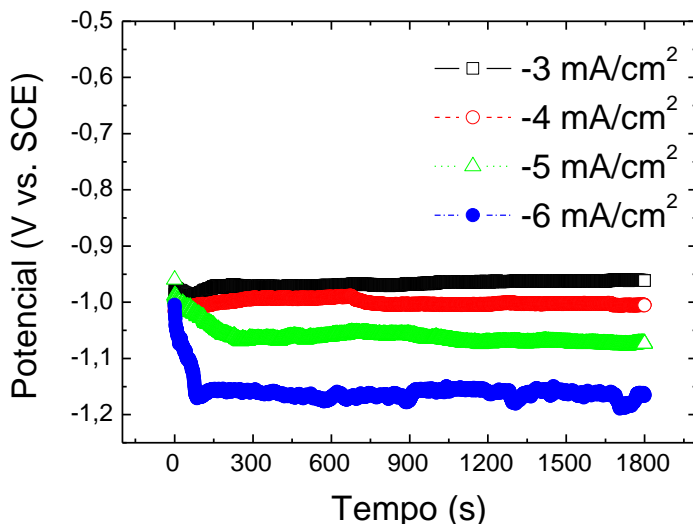


Figura 22. Transientes de voltagem obtidos de depósitos de Fe_3O_4 sobre o substrato de cobre, para diferentes valores de corrente elétrica durante tempo de 1800 segundos e temperatura de 65°C .

As amostras obtidas pelo método de deposição galvanostática aplicando -4 mA/cm^2 apresentaram melhor aderência ao substrato. Portanto, essas amostras são as mais indicadas para a análise química, morfológica e medidas de transporte elétrico e magnetorresistivo.

A figura 23 mostra os transientes de voltagem (a) e de corrente (b e c) para os três métodos de eletrodeposição estudados com o eletrólito 2. A figura 23 (a) mostra as curvas transitórias da eletrodeposição galvanostática em substrato de cobre com eletrólito a 65°C . Observa-se, nessa figura, que os depósitos são formados dentro de uma faixa de potencial coerente com valores de potenciais do pico catódico da CV da figura 22. A figura 23 (b) mostra a curva transitória da eletrodeposição potenciostática de amostra preparada com aplicação de $-1,1 \text{ V vs. SCE}$ sobre substrato de cobre com eletrólito a 65°C . O valor da corrente de saturação neste caso está próximo do valor esperado pela curva voltamétrica da figura 21, para o eletrólito 2. A figura 23 (c) mostra a curva transitória da eletrodeposição pulsada em substrato de ouro com eletrólito a 90°C . Essa curva corresponde a aplicação de pulsos de potencial com intensidade de $-1,1 \text{ V vs. SCE}$ alternado por pulsos de equilíbrio ($I = 0 \text{ A}$) de $-0,6 \text{ V vs. SCE}$ com duração de 2 s .

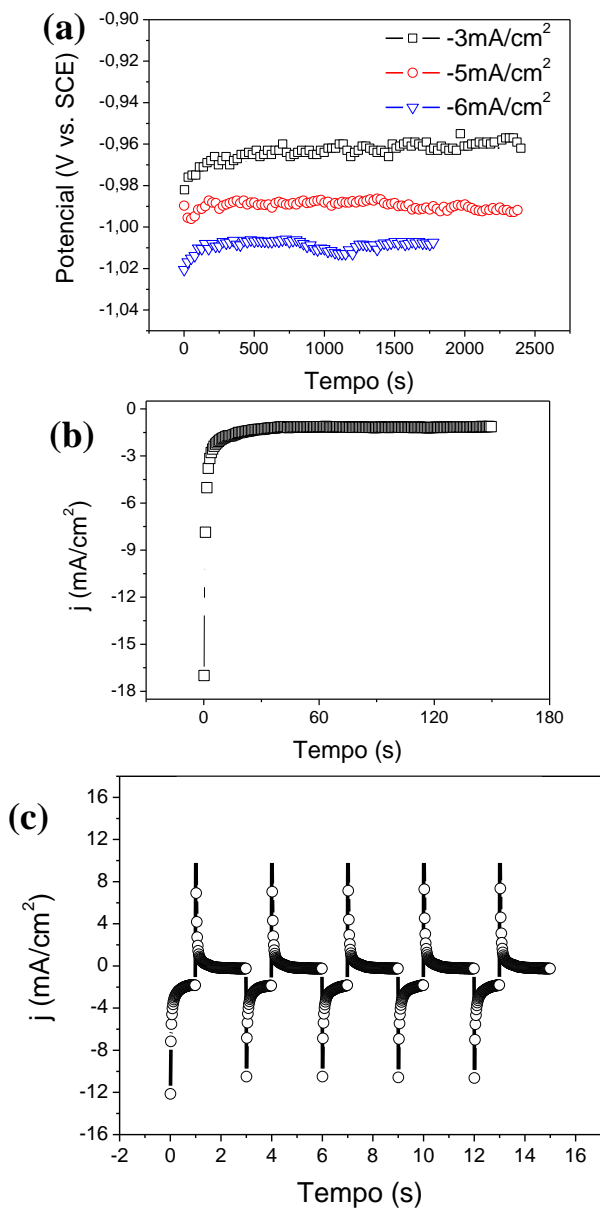


Figura 23. Transientes para os três métodos estudados com o eletrólito 2: (a) galvanostático. (b) potenciostático. (c) pulsado.

5.2. Difractometria de Raios X

Os difratogramas de raios X de magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) revelam um padrão de reflexão característico do espinélio. Segundo Kothari [12] a magnetita pode ser diferenciada da maghemita ($a = 0.83515$ nm, JCPDS nº 39-1346) quando o difratograma não indicar a presença dos picos (110), (210) e (211) da maghemita.

A figura 24 mostra a análise estrutural dos filmes realizada por difratometria de raios X, com varredura convencional θ - 2θ para quatro amostras. Essas amostras foram depositadas pelo método pulsado sobre ouro a partir do eletrólito 2 a 90 °C, durante 20 s e com 1, 4, 8 ou 16 pulsos. Esses espectros mostram a presença de vários picos em posições angulares características da magnetita e também a ausência dos picos da maghemita referidos no parágrafo anterior, permitindo concluir que a camada depositada é realmente do material desejado. Em trabalhos realizados por Delatorre et al. [50], a análise de difratometria de raios X confirmou que amostras obtidas pelos métodos galvanostático e potencioestático também formaram magnetita.

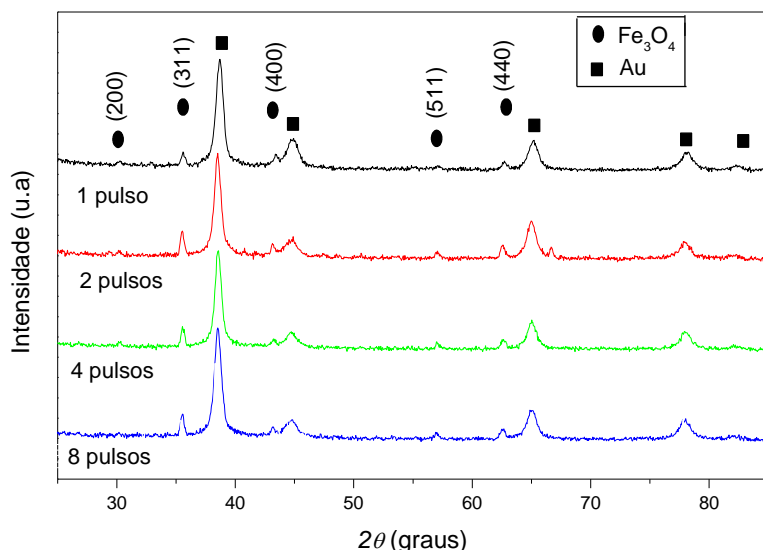


Figura 24. Difração de raios X para amostras de magnetita eletrodepositadas pelo método pulsado.

5.3. Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

A figura 25 mostra o espectro de EDS típico de amostras produzidas neste trabalho. Nesta figura o cobre detectado pela análise de EDS é proveniente do substrato.

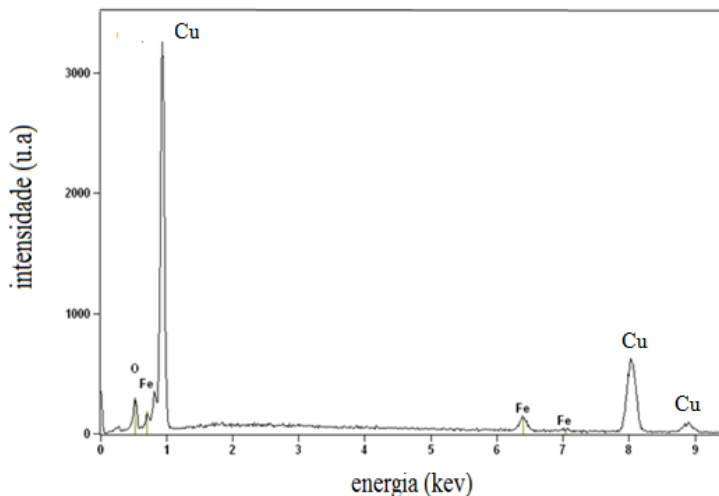


Figura 25. Análise de EDS a baixas magnificações (x1000 até x5000).

Medidas de EDS, a baixas magnificações, em várias regiões da superfície das amostras indicaram que 60 a 75 % em peso é referente ao ferro e 25 a 40 % é referente ao oxigênio, que corresponde a 33 a 48 % de átomos de ferro e 52 a 67 % de átomos de oxigênio. Comparados aos valores de percentual em peso ou percentual atômico para a magnetita mostrada na tabela 1, apresentada na revisão bibliográfica, constata-se que os depósitos apresentam desvios da estequiometria esperada.

Na tabela 4, está informado o tempo total de deposição, o número de pulsos, a duração do pulso de deposição e o percentual em peso e atômico de oxigênio e ferro presentes nas amostras produzidas pelo método pulsado. As amostras obtidas por pulsos mais rápidos apresentaram valores percentuais de peso molecular mais distantes do valor esperado. Observa-se que com o aumento da duração do pulso obtém amostras com estequiometria próxima da esperada.

Tabela 4. Percentual de composição de O e Fe presente em amostra produzida por deposição pulsada.

Tempo total de deposição	Número de pulsos	Duração do pulso de deposição	Peso molecular (%)		Elemento (%)	
			Fe	O	Fe	O
1,5s	3	0,5s	60.02	39.98	30,07	69,93
2s	2	1s	63.54	36.46	33,30	66,70
30s	3	10s	70.09	29.91	40,17	59,83

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens da morfologia superficial das amostras foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A figura 26 mostra imagens da superfície de alguns filmes de magnetita, obtidos a partir do eletrólito 1, a 65 °C e aplicando -4 mA/cm^2 por um período de (a) 30s, (b) 300s e (c) 1800s.

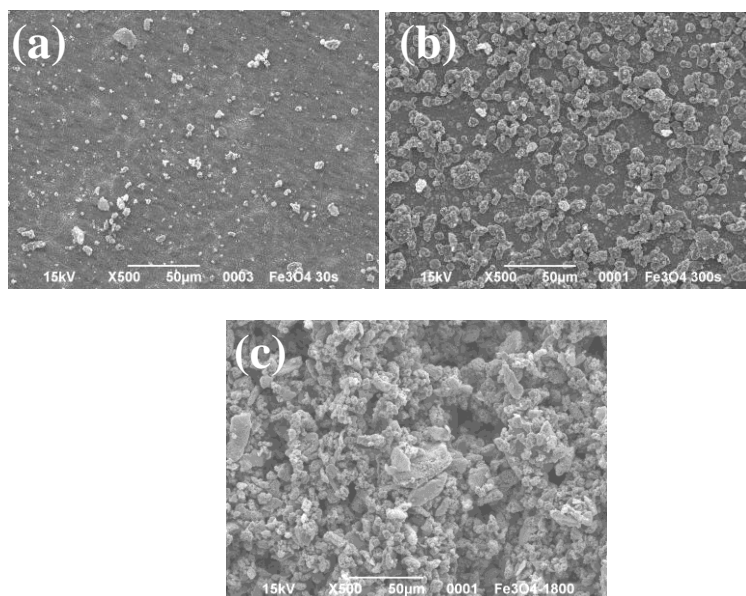


Figura 26. Imagem de MEV com magnificação de 500x realizada em filmes finos de magnetita crescidos pelo método galvanostático aplicando -4 mA/cm^2 (a) durante 30s, (b) durante 300s e (c) durante 1800s.

Estas micrografias revelam uma morfologia granular, com grãos irregularmente distribuídos em aglomerados pela superfície do substrato. O aumento do tempo de eletrodeposição gera o aumento do tamanho e da quantidade dos aglomerados. Essa é uma morfologia típica, que foi observada para amostras preparadas com a mesma corrente elétrica e para diferentes tempos de deposição.

A figura 27 mostra as imagens de MEV de amostras eletrodepositadas com o eletrólito 2 a 65 °C durante 1800s. As imagens (a) e (b) são de amostra produzida aplicando densidade de corrente de -3 mA/cm² e (c) e (d) de amostra obtida aplicando densidade de corrente de -4 mA/cm². A alteração da densidade de corrente de deposição de -3 para -4 mA/cm² leva a formação de um depósito com maior densidade de aglomerados. Além disso, é possível observar na figura 27 (a) o aparecimento de uma morfologia em forma de lâmina. Com a ampliação das imagens é observado que a morfologia das amostras produzidas a -3 mA/cm² tem formato retangular e as formadas a -4 mA/cm² tem formato piramidal e é mais compacta.

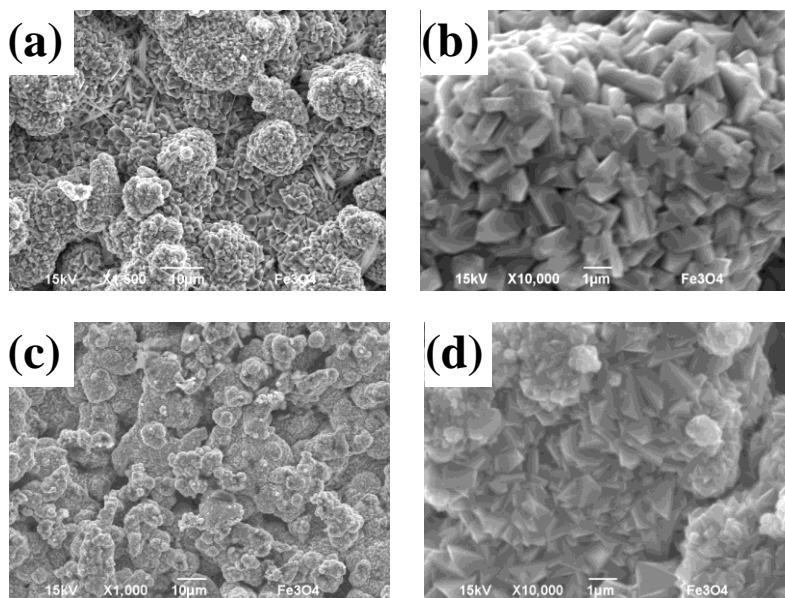


Figura 27. Imagens de MEV de amostras eletrodepositadas pelo método galvanostático com eletrólito 2 a 65 °C durante 1800s. (a) e (b) aplicando -3mA/cm² e (c) e (d) aplicando -4mA/cm².

A figura 28 mostra as imagens de MEV dos filmes preparados com a aplicação de -3 mA/cm^2 durante 1800 s e eletrólito 2. As figuras 28 (a), (b) e (c) são de eletrodeposições galvanostáticas com temperaturas de eletrólito de 55, 65 e 75 °C, respectivamente. As imagens mostram que os filmes depositados em 55°C apresentam uma morfologia com grãos imersos em uma rede de fibras. O aumento da temperatura para 65°C modifica a morfologia dos filmes, a qual passa a ser composta por fibras e grãos com formato piramidal. Já em 75°C a morfologia é mais uniforme e somente as formas piramidais são observadas. Além disso, observa-se que com o aumento da temperatura as amostras ficam mais compactas.

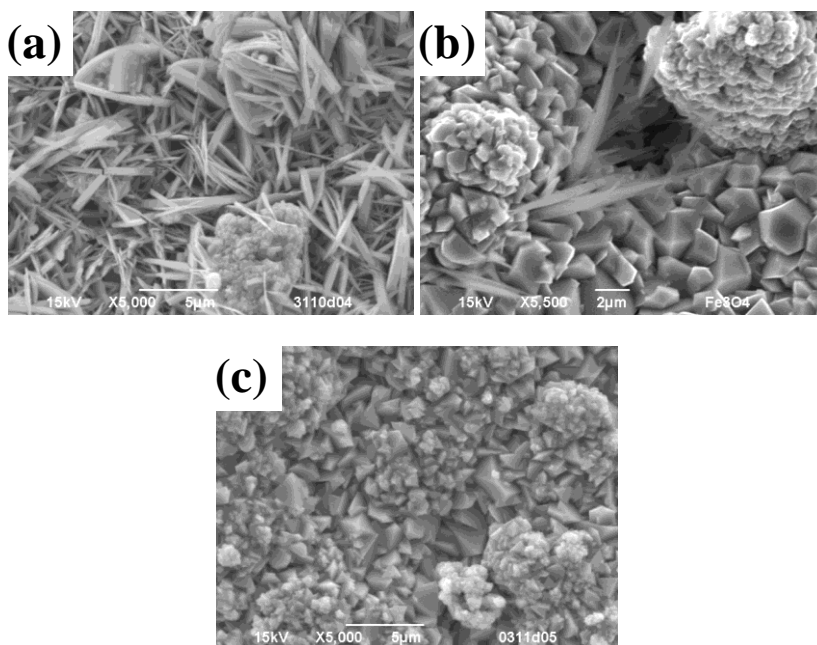


Figura 28. Imagens de MEV de amostras eletrodepositadas com aplicação de -3 mA/cm^2 durante 1800s. As figuras (a), (b) e (c) foram eletrodepositados com eletrólito a 55 °C, 65 °C e 75 °C, respectivamente.

A figura 29 mostra as imagens de MEV dos filmes preparados com a aplicação de -3 mA/cm^2 , eletrólito 2 e temperatura de 65 °C. As figuras 29 (a) e (b) mostram as imagens da amostra produzida em 300 s,

e (c) e (d) 1800 s e (e) e (f) 2400 s de eletrodeposição. As figuras 29 (a), (c) e (e) revelam que o aumento do tempo de deposição aumenta o tamanho dos aglomerados. Além disso, pelas imagens 30 (b), (d) e (f) é observado que a morfologia do tipo piramidal não sofre alterações consideráveis com a variação do tempo de deposição. Porém, observa-se que os grãos possuem tamanhos irregulares e que aumentam de tamanho com o aumento do tempo de deposição.

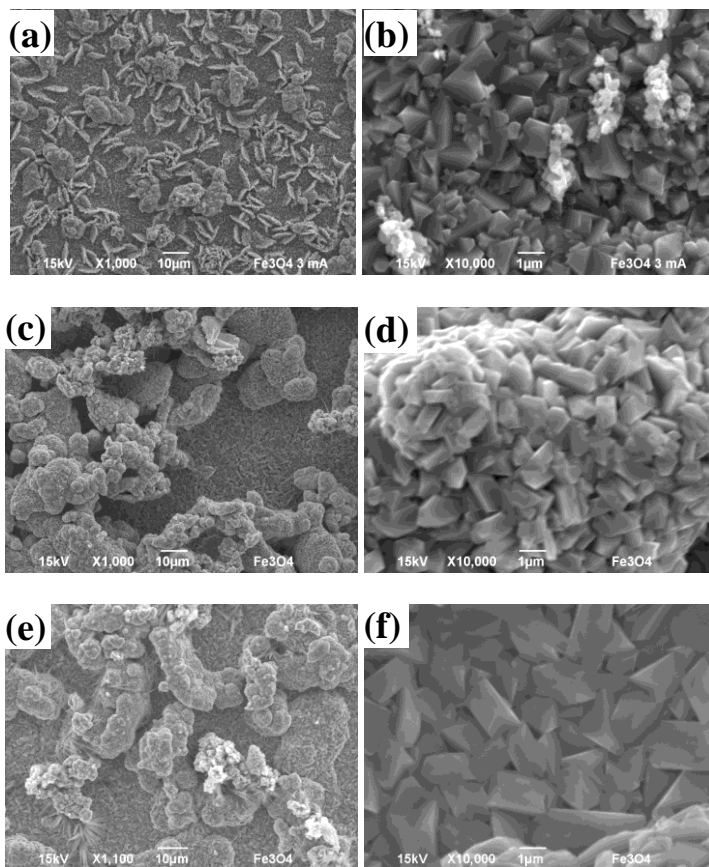


Figura 29. Imagens de MEV dos filmes preparados com aplicação de -3 mA/cm^2 com o eletrólito 2 a temperatura de 65°C . As figuras (a) e (b) mostram as imagens da amostra produzida em 300 s, (c) e (d) a 1800 s e (e) e (f) a 2400 s de eletrodeposição.

A figura 30 mostra a imagem de MEV de uma amostra preparada pelo método potenciostático do eletrólito 2 a 90 °C, aplicando $-1,1$ V vs. SCE durante 300 s sobre substrato de cobre. Essa imagem apresenta uma morfologia piramidal com ampla distribuição de tamanho de grão.

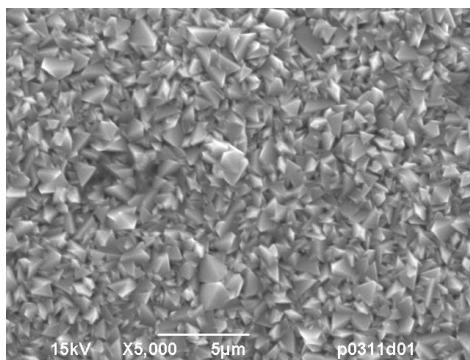


Figura 30. Imagem de MEV de uma amostra preparada com o eletrólito 2 a 90 °C aplicando $-1,1$ V vs. SCE durante 300 s sobre substrato de cobre.

A figura 31 mostra imagens de FEG de amostras produzida por eletrodeposição pulsada em substrato de ouro com eletrólito 2 a 90 °C. A figura 31 (a) mostra a imagem da superfície do depósito formado após 1 pulso de 20s aplicando $-1,1$ V vs. SCE seguido de um por pulso de equilíbrio de 2s a $-0,6$ V vs. SCE. Essa imagem mostra uma morfologia plana e compacta. A figura 31 (b) mostra a imagem da superfície do filme crescido com 8 pulsos de 2,5 s (totalizando 20s de deposição) aplicando $-1,1$ V vs. SCE intercalados por pulsos de equilíbrio de 2 s e aplicando $-0,6$ V vs. SCE. Essa imagem revela o surgimento de uma morfologia piramidal equivalente a observada para as eletrodeposições potenciostáticas.

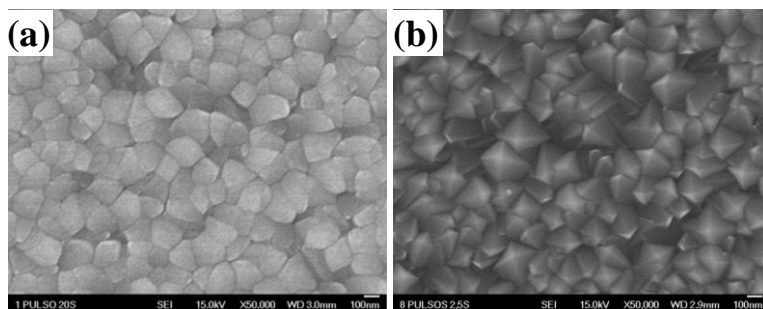


Figura 31. Imagem de MEV de uma amostra produzida por eletrodeposição pulsada em substrato de ouro com eletrólito 2 a 90 °C aplicando -1,1 V vs. SCE seguido de um por pulso de equilíbrio de 2s a -0,6 V vs. SCE. A figura (a) um pulso de 20s. Figura 29 (b) 8 pulsos de 2,5s.

Cinco amostras foram produzidas pelo método pulsado com o eletrólito 2 a 90 °C, totalizando 20 s de deposição, sobre substrato de ouro. Essas amostras foram formadas por 1, 2, 4, 8 e 16 pulsos. O tamanho de grão foi medido com base nas imagens de FEG, com a ajuda do programa *Image J Launcher* (Broken Symmetry Software). A figura 32 é um gráfico que relaciona o tamanho de grão com número de pulsos. Observa-se nessa figura que o aumento da quantidade de pulsos tende a aumentar o tamanho de grão.

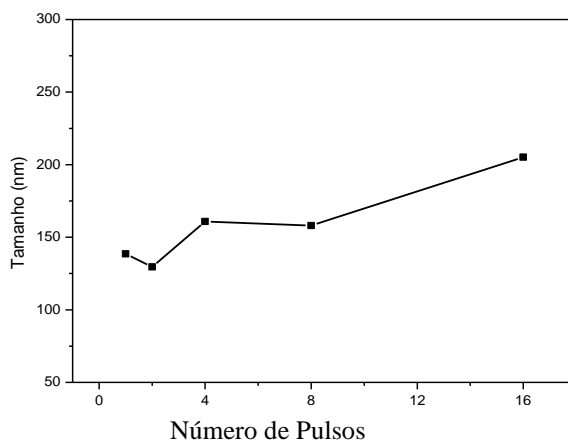
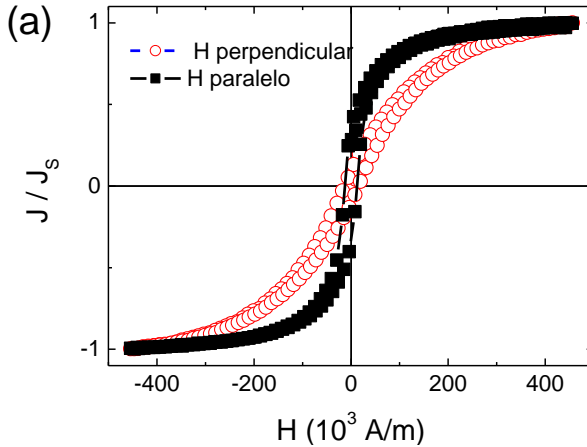


Figura 32. Medidas de tamanho de grão como função da quantidade de pulsos para amostras depositadas em potencial de -1,1 V vs. SCE intercalados por pulsos de equilíbrio de 2 s aplicando -0,6 V vs. SCE

5.5. Magnetometria de Amostra Vibrante

Os resultados da caracterização magnética foram obtidos através de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em um magnetômetro de amostra vibrante. A figura 33 mostra a curva de histerese normalizada obtida aplicando campo magnético paralelo e perpendicular ao plano da amostra. Essas curvas foram obtidas a partir de amostras preparadas pelo método galvanostático com a solução a 65 °C, aplicando -4 mA/cm² durante 1800s. Em 33 (a) foi usado o eletrólito 1 e em 33 (b) o eletrólito 2.



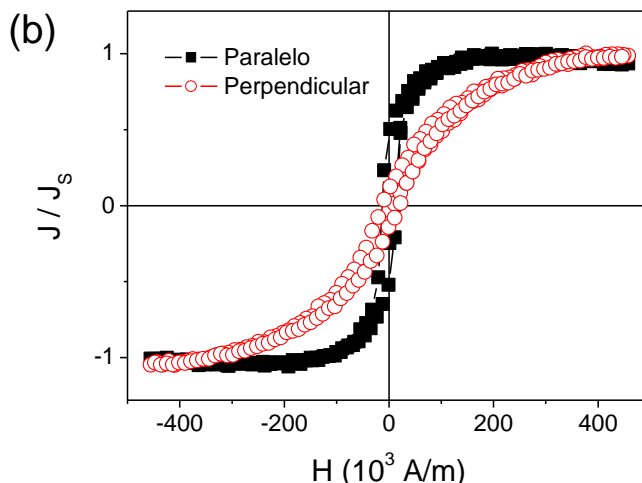


Figura 33. Curva de histerese normalizada obtida aplicando campo magnético paralelo e perpendicular ao plano da amostra eletrodepositada pelo método galvanostático com aplicação de -4 mA/cm^2 por 1800s a 65°C . Em (a) foi usado o eletrólito 1 e em (b) o eletrólito 2.

Independente do método de eletrodeposição aplicado para a formação do depósito, a curva de histerese obtida com o campo magnético paralelo ao plano da amostra terá maior inclinação, indicando o predomínio da anisotropia de forma na determinação do eixo fácil de rotação. As amostras obtidas com o eletrólito 2 mostraram maior inclinação da curva de histerese quando comparadas com as curvas obtidas com o eletrólito 1. As medidas feitas aplicando campo paralelo mostram menor coercividade, indicando, assim, que a anisotropia magnética está paralela ao plano da amostra.

A figura 34 mostra a curva de histerese, não normalizada, obtida a partir de amostras preparadas pelo método galvanostático e com o eletrólito 1 a 65°C , durante 1800s e aplicando -3 , -4 e -5 mA/cm^2 . Na figura 34 (a) tem-se a curva obtida aplicando campo magnético paralelo e em 34 (b) perpendicular ao plano da amostra. Analisando essas figuras, observa-se que a magnetização remanente é maior em 34 (a). Além disso, há uma tendência da remanência aumentar com o aumento da densidade de corrente de deposição, sendo mais evidente em 34 (a) do que em 34 (b). Esse comportamento pode ser melhor visualizado na figura 35, em que são mostradas em 35 (a) as variações do campo

coercivo com a corrente e em 35 (b) as variações da magnetização remanente com a corrente elétrica.

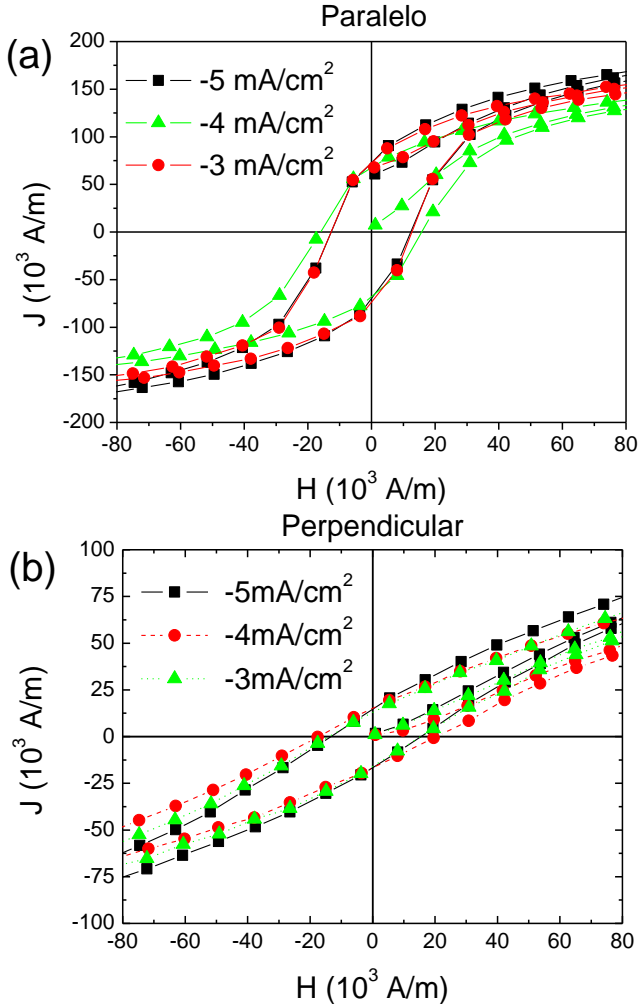


Figura 34. Mostra a curva de histerese não normalizada obtida a partir de amostras preparadas pelo método galvanostático e com o eletrólito 1 a 65 °C, durante 1800s e aplicando -3, -4 e -5 mA/cm². Em (a) tem-se a curva obtida aplicando campo magnético paralelo e em (b) perpendicular ao plano da amostra.

Na figura 35 (a) observa-se que os valores do H_c perpendicular são maiores que os valores do H_c paralelo, o que é esperado já que o eixo fácil de rotação está no plano. Na figura 35 (b) é possível observar que a magnetização remanente obtida com campo magnético paralelo à superfície da amostra é mais influenciada pela densidade de corrente de deposição do que a magnetização remanente na direção perpendicular.

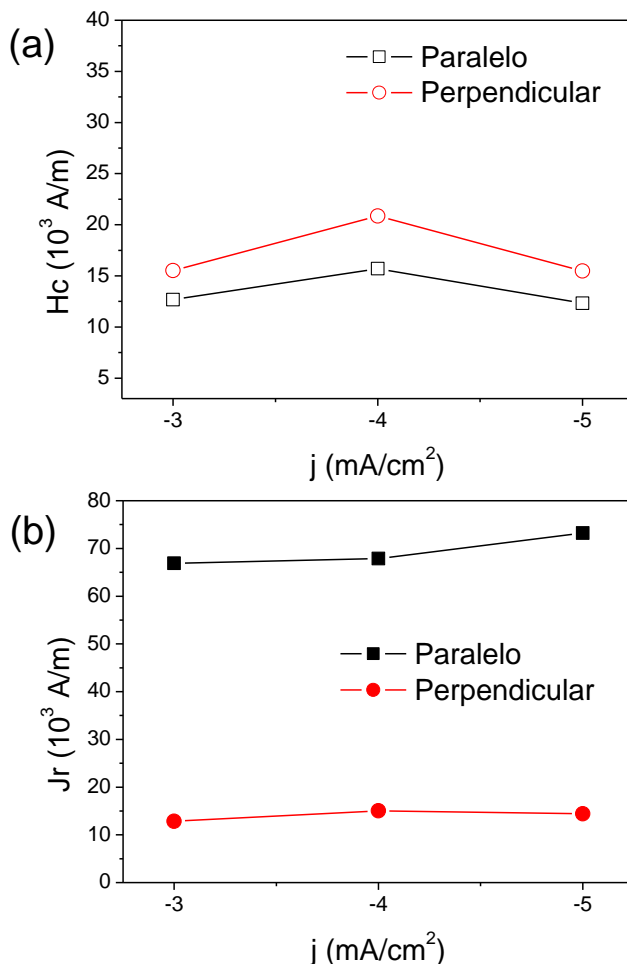


Figura 35. Dados obtidos da figura 34. (a) Campo coercivo vs. I e (b) Magnetização remanente vs. I .

A figura 36 mostra a magnetização de saturação (J_s) vs. corrente de deposição obtida nas mesmas condições das amostras da figura 34. Nesse gráfico, observa-se que a J_s obtida com campo magnético paralelo a superfície da amostra é maior que a magnetização de saturação com campo na direção perpendicular.

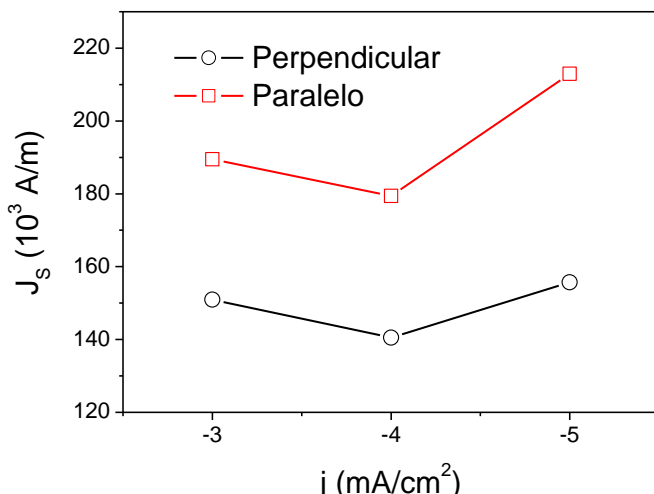


Figura 36. Dados obtidos da figura 34. Magnetização de saturação (J_s) vs. corrente elétrica.

Uma série de amostras foram eletrodepositadas sobre substrato de ouro com o eletrólito 2 a 90°C , aplicando os métodos potencioestático e pulsado. A figura 37 mostra as curvas de histerese não normalizadas aplicando campo magnético paralelo ao plano das amostras. A figura 37 (a) exibe as curvas de amostras eletrodepositadas com 10, 20 e 40 pulsos de 1s aplicando -1,1 V e intercalados com pulsos de 2 s aplicando -0,6 V. A figura 37 (b) apresenta as curvas para as amostras depositadas aplicando -1,1 V durante 10, 20 e 40s. Como o potencial e os tempos de deposição são os mesmos para as figuras 37 (a) e (b), pode-se observar formatos similares entre essas curvas aumentando o valor de J_s com o aumento da espessura. O comportamento do campo coercivo e magnetização remanente pode ser melhor visualizado na figura 38 (a) e (b), respectivamente.

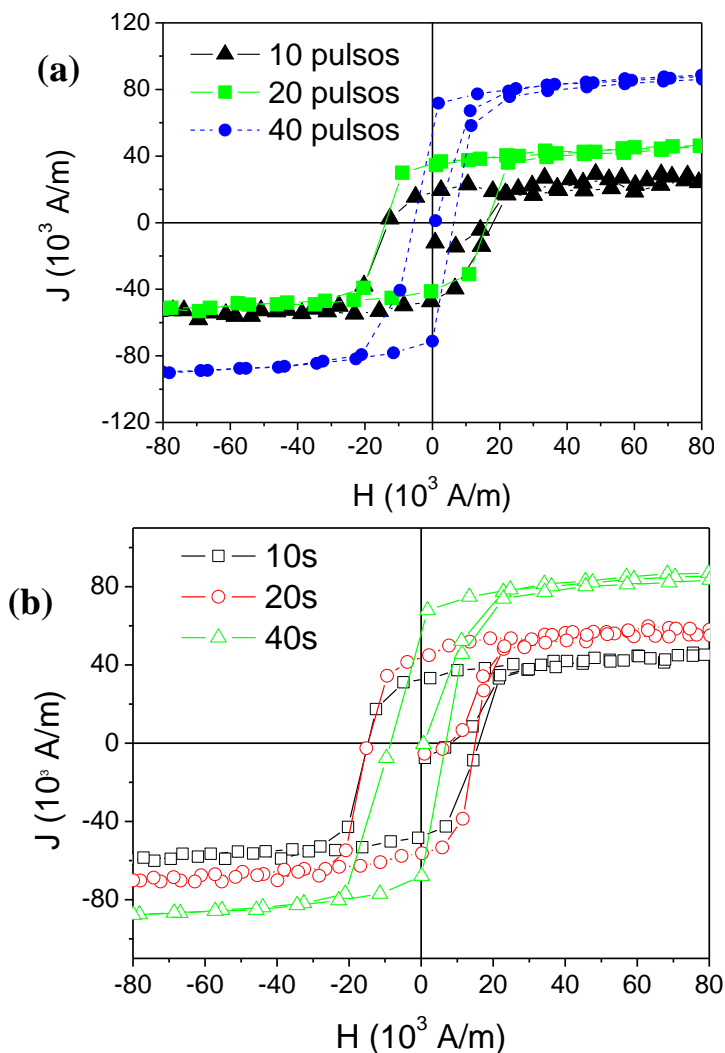


Figura 37. Mostra as curvas de histerese não normalizadas aplicando campo magnético paralelo ao plano das amostras. A figura 37 (a) mostra as curvas de amostras eletrodepositadas com 10, 20 e 40 pulsos de 1s aplicando -1,1 V e intercalados com pulsos de 2s aplicando -0,6 V. A figura 37 (b) apresenta as curvas para as amostras depositadas pelo método potencioestático aplicando -1,1 V durante 10, 20 e 40s.

As figuras 38 (a) e (b) foram obtidas com os dados da figura 37. Na figura 38 (a) é mostrado H_c vs. tempo para as amostras depositadas pelo método pulsado e potencioestático. Para ambos os métodos é observada maior facilidade de inversão do sentido da magnetização das amostras eletrodepositadas com tempo de 40 s. Na figura 38 (b) pode-se visualizar o aumento da remanência com o aumento tempo de deposição.

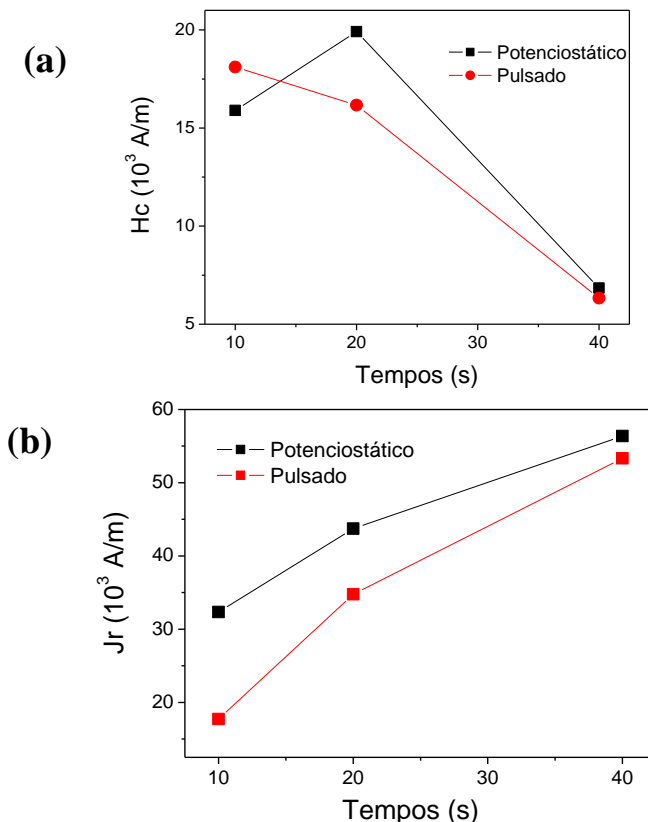


Figura 38. Dados obtidos da figura 37. (a) Campo coercivo vs. I e (b) Magnetização remanente vs. I.

Dois grupos de amostras, um formado por tempo de deposição de 4 s e outro por tempo de 20 s, foram obtidos pelo método pulsado a partir do eletrólito 2 a 90 °C. Para cada grupo, diferentes amostras foram eletrodepositadas variando a quantidade de pulsos entre os

valores 1, 2, 4, 8, 16 e 32 pulsos. Independentemente do tempo de cada pulso, o potencial de deposição aplicado é igual a $-1,1$ V, sendo intercalados por pulsos de 2 s aplicando $-0,6$ V. A figura 39 (a) mostra a curva de histerese não normalizada e característica para as amostras obtidas com 20 s de eletrodeposição. A figura 39 (b) mostra a curva de histerese não normalizada e característica para as amostras obtidas com 4 s de deposição. O comportamento do campo coercivo e magnetização remanente pode ser melhor visualizado na figura 40 (a) e (b), respectivamente.

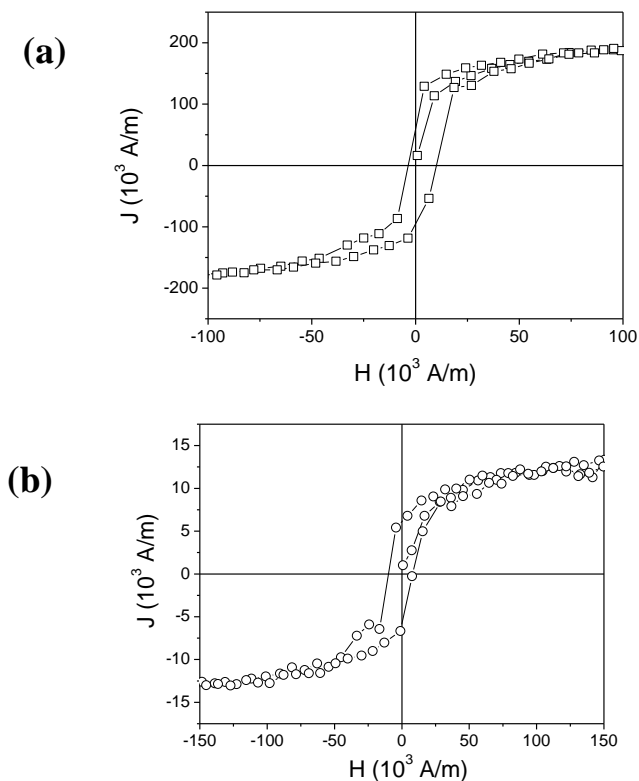


Figura 39. Curva de histerese não normalizada e característica para as amostras obtidas em (a) por 20s de eletrodeposição e em (b) por 4s de deposição. Camadas eletrodepositadas pelo método pulsado aplicando potencial de $-1,1$ V, sendo intercalados por pulsos de 2s aplicando $-0,6$ V vs. SCE.

As figuras 40 (a) e (b) foram obtidas a partir de dados retirados das curvas de histerese das amostras descritas no parágrafo anterior. A figura 40 (a) mostra o comportamento do campo coercivo em função da quantidade de pulsos. Observa-se, nesta figura, que os valores de H_c das amostras eletrodepositadas com 8, 16 e 32 pulsos são maiores para as amostras com tempo de deposição total de 20 s. A figura 40 (b) mostra a magnetização remanente (J_r) em função da quantidade de pulsos. Observa-se que os valores de J_r das amostras eletrodepositadas com 2, 4, 8, 16 e 32 pulsos durante tempo total de 4 s são constantes.

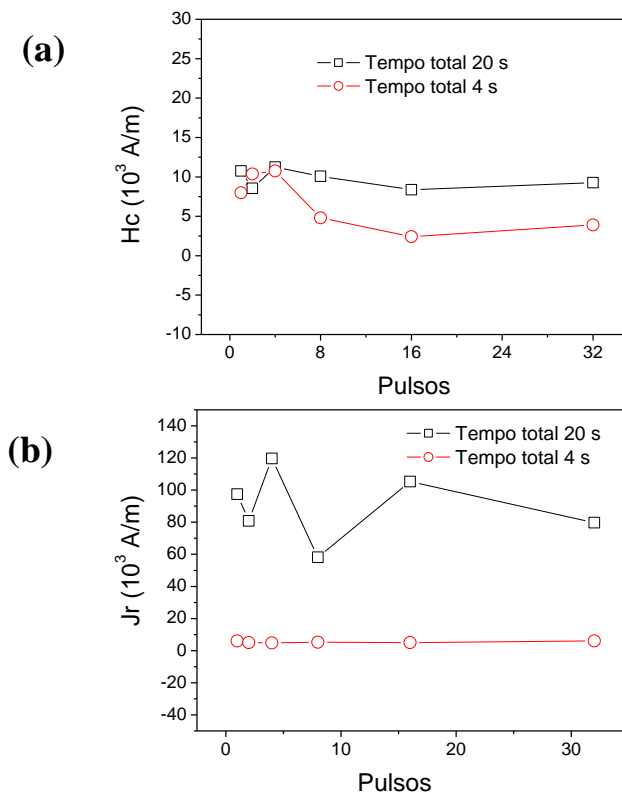


Figura 40. A figura 40 (a) e (b) foram obtidas a partir de dados retirados das curvas de histerese das amostras descritas no parágrafo anterior. A figura 40 (a) mostra o comportamento do campo coercivo em função da quantidade de pulsos. A figura 40 (b) mostra a magnetização remanente em função da quantidade de pulsos

5.6. Magnetorresistência e Medidas Elétricas

As figuras 41, 42 e 43 mostram gráficos de percentual MR, estabilidade temporal de MR e estabilidade temporal da resistência elétrica, respectivamente. Estas curvas foram realizadas com sucessivos ciclos de medida de V vs. H, a temperatura ambiente, com a aplicação de 0,1 mA e com o campo magnético paralelo ao plano da amostra. A amostra medida foi eletrodepositada a partir do eletrólito 1 a 65°C, pelo método galvanostático, e com aplicação de corrente elétrica de -4 mA/cm² durante 3600s. Os resultados mostrados nessas figuras são similares aos encontrados para os depósitos formados pelo método potenciostato com o eletrólito 2 a 65°C.

A figura 41 apresenta a curva MR obtida aplicando campo magnético paralelo ao plano da amostra, cuja resistência elétrica é de 833 Ω (para campo magnético igual a zero e aplicando corrente de 0,1 mA). Para esta curva foi medido um efeito magnetorresistivo de -6 %. Essa curva apresenta formato típico das curvas obtidas para as amostras de magnetita produzidas neste trabalho. Todas as curvas de MR indicam uma redução da resistência elétrica com o aumento do campo magnético.

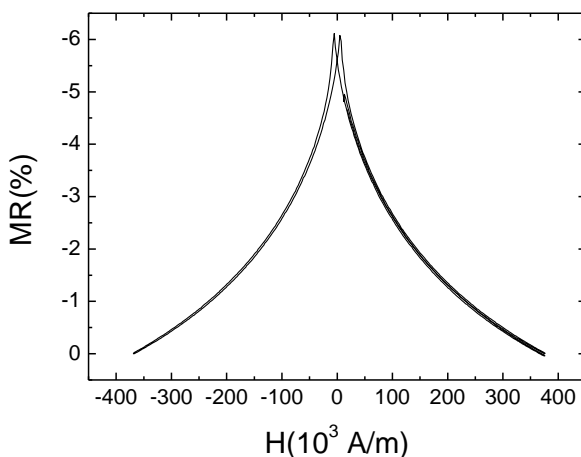


Figura 41. Curva MR vs. H de uma amostra com 833 Ohm, em campo magnético zero, aplicando 0,1 mA.

A figura 42 é uma medida de magnetorresistência em função do tempo para vários ciclos de campo magnético, partindo de -6 até 6 KOe.

Pode-se verificar que a magnitude do efeito MR permanece praticamente constante e que o conjunto de medidas tende para uma estabilidade em relação a resistência elétrica. Esse comportamento é idêntico para as demais amostras obtidas pelo método galvanostático.

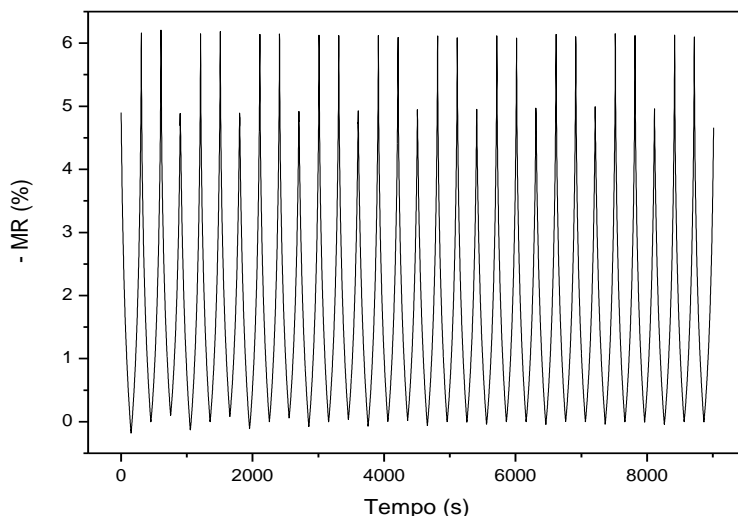


Figura 42. Estabilidade temporal da magnetorresistência do filme preparado em substrato de cobre a partir do eletrólito 1, a 65 °C, pelo método galvanostático e com aplicação de corrente elétrica de -4 mA/cm² durante 3600s.

A figura 43 exibe uma medida de resistência elétrica em função do tempo de vários ciclos de medidas de uma amostra com 833 Ω , em campo magnético zero, aplicando corrente de 0,1 mA. Nesse trabalho identificamos que, embora a resistência elétrica da amostra seja alterada durante a medida, o percentual MR referente a um dado valor de campo magnético não se altera. Esse comportamento é similar ao observado em todas as amostras que foram sucessivamente medidas. É razoável pensar que a variação do valor de R seja decorrente do aumento de temperatura causado pela passagem de corrente elétrica.

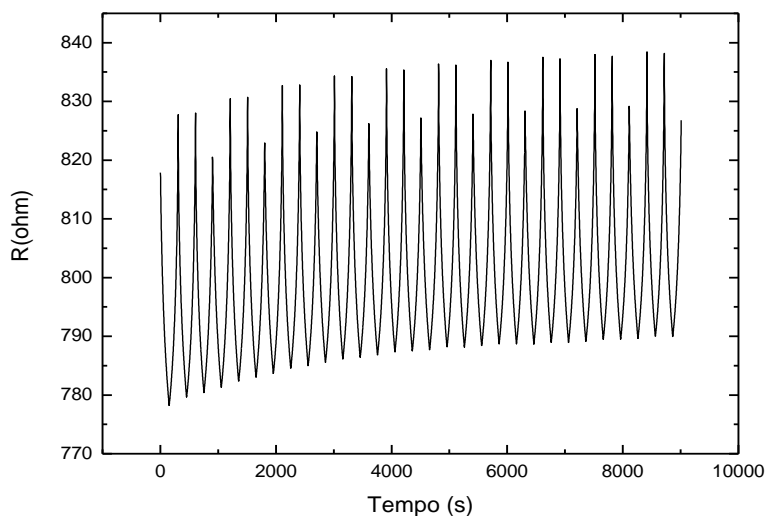


Figura 43. Estabilidade temporal da resistência elétrica do filme preparado substrato de cobre a partir do eletrólito 1, a 65°C, pelo método galvanostático e com aplicação de corrente elétrica de -4 mA/cm² durante 3600s.

A figura 44 mostra os resultados da variação percentual de MR para amostras eletrodepositadas com o eletrólito 1, pelo método galvanostático, aplicando densidade de corrente de -3, -4 e -5 mA/cm² com duração de 1800, 2400 e 3600s. As medidas de magnetorresistência foram feitas aplicando campo externo (H) paralelo à superfície da amostra. Observa-se que os filmes depositados com densidade de corrente de -4 e -5 mA/cm² e duração de 1800 s apresentaram maior valor de MR que ficou em torno de -9,5 % . O aumento do tempo de deposição estabiliza o valor de MR em aproximadamente -6% para todos os casos.

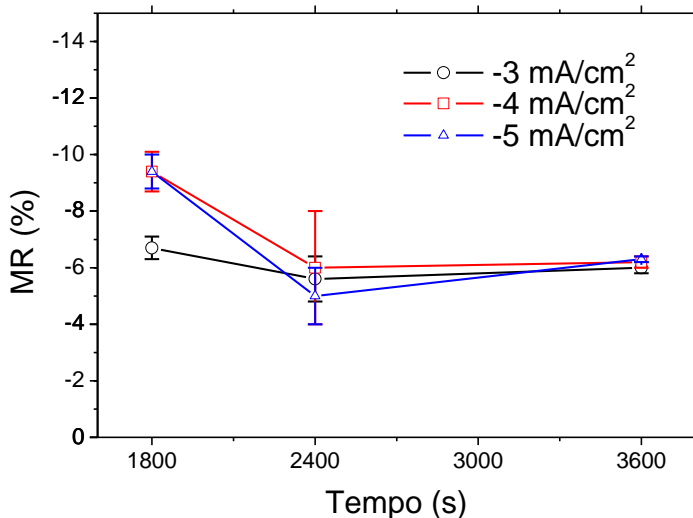


Figura 44. Resultados da variação percentual de MR para amostras eletrodepositadas pelo método galvanostático com aplicação de -3, -4 e -5 mA/cm² com duração de 1800, 2400 e 3600 s.

Em uma amostra com resistência um pouco menor de 521 Ohm, preparada nas mesmas condições da amostra cujo resultado é apresentado na figura 41, foi caracterizada por curvas de MR vs. H. A resistência das amostras preparadas sob as mesmas condições de eletrodeposição varia de acordo com a geometria da amostra (posição dos contatos, por exemplo). Neste caso foi variada a corrente de medida para determinar a dependência do MR em função da densidade de corrente elétrica aplicada, conforme observada previamente na literatura [50]. A figura 45 (a) mostra que ocorre uma redução do efeito MR com o aumento da intensidade da corrente elétrica. A rápida diminuição de efeito para correntes próximas de -10 mA é relacionada com a curva IxV mostrada na figura 45 (b).

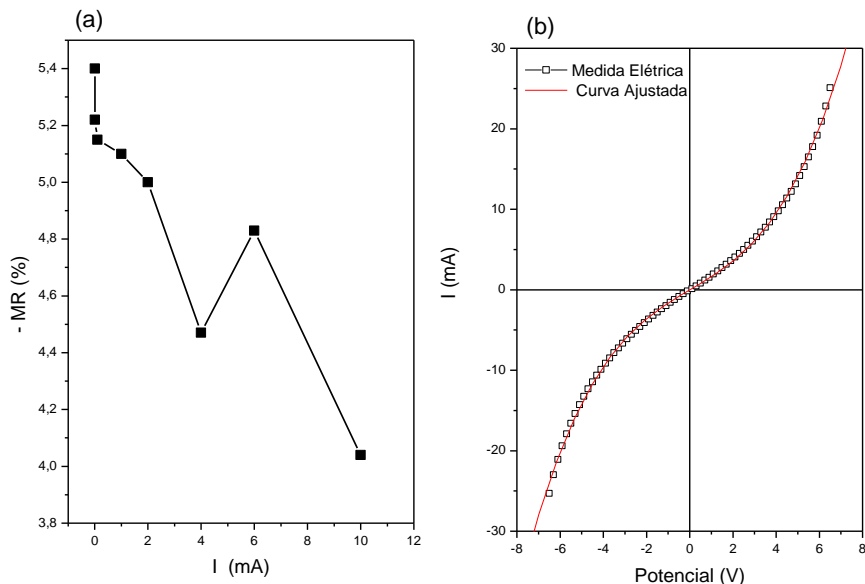


Figura 45. (a) MR como função da corrente aplicada e (b) Curva IxV e curva ajustada pela equação 5.

A resistência elétrica do depósito pode ser obtida pelo ajuste da curva IxV por um polinômio de terceira ordem. A equação obtida pelo ajuste é comparada com a equação 5 e dessa forma é determinado o valor da condutância G . Substituindo o valor de G na equação 4 obtém-se a resistência elétrica média do filme. O procedimento de ajuste foi realizado na curva IxV da figura 45 (b), fornecendo a equação 9 com valor de G igual a $1,60 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ e resistência elétrica de 625Ω .

$$I = (1,60 \cdot 10^{-3}) V + (0,05 \cdot 10^{-3}) V^3 \quad (9)$$

A equação 5 ajusta muito bem os dados, mas é uma equação empírica, ou seja, não permite concluir sobre o mecanismo de transporte de carga no material. O valor encontrado para o parâmetro c ($0,05 \cdot 10^{-3}$) pode ser escrito como $c = G^{1,53}$. O expoente 1,53 é muito diferente de 0,3 encontrado pelo grupo de Coey [32] para nanocontatos de magnetita.

Amostras eletrodepositadas em substrato de ouro com o eletrólito 2 a 90°C durante tempo total de 5, 10, 20 e 40s foram preparadas pelo método potenciostático aplicando -1,1V e também pelo método pulsado aplicando -1,1V em pulsos de 1s (5, 10, 20 e 40 pulsos) com intervalo de 2s aplicando -0,6V. As medidas de

magnetorresistência dessas amostras indicaram valores muito baixo, próximos a -0,05% e também altos valores de resistência elétrica. A figura 46 (a) mostra a curva de magnetorresistência e a figura 46 (b) mostra a curva IxV de amostra preparada pelo método pulsado com 40s de eletrodeposição. A tabela 5 foi obtida por dados determinados pelo ajuste das curvas IxV. Nessa tabela é mostrado valores do expoente β , que são muito diferente de 0,3 encontrado pelo grupo de Coey [32] e da resistência elétrica.

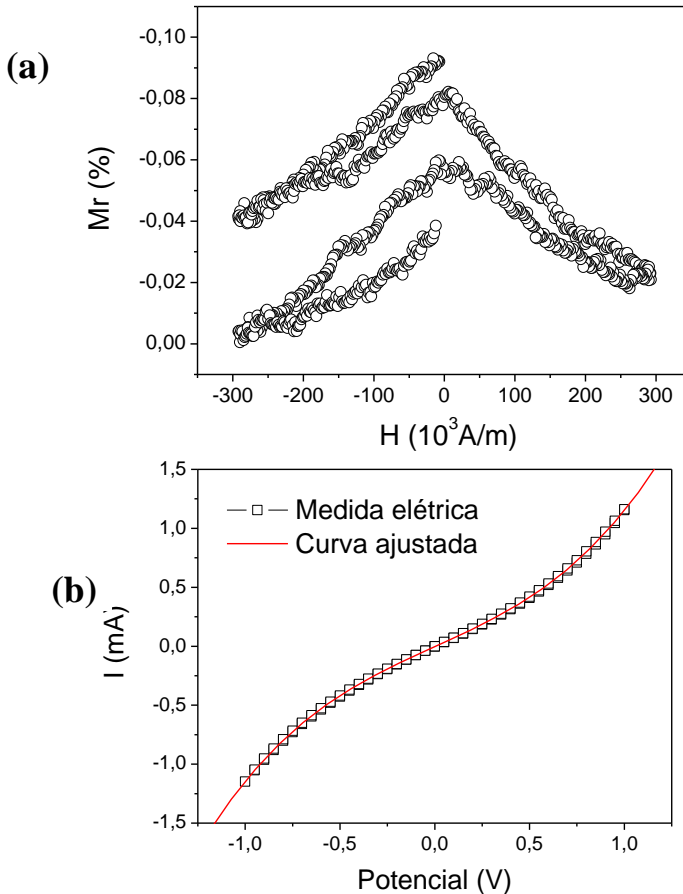


Figura 46. (a) mostra a curva de magnetorresistência e a figura 46 (b) mostra a curva IxV de amostra eletrodepositadas em substrato de ouro com o eletrólito 2 a 90 °C durante tempo total 40s pelo método potencioestático aplicando -1,1V.

Tabela 5. A tabela 5 apresenta valor do expoente β e da resistência elétrica determinados pelo ajuste das curvas IxV. Amostras eletrodepositadas pelo método potencioestático e pulsado.

Potencioestático (s)	Pulsado (Pulsos de 1 s)	β	R (Ohm)
-	5	1,01	$2,61.10^3$
-	10	1,01	$4,15.10^3$
-	20	0,99	$2,94.10^3$
-	40	1,04	$5,26.10^3$
5	-	0,86	$2,77.10^3$
10	-	1,02	$2,46.10^3$
20	-	0,92	$5,65.10^3$
40	-	1,08	$1,37.10^3$

5.7. Discussão Geral dos Resultados

As análises de EDS realizadas em amostras preparadas pelos métodos pulsado e galvanostato indicam que a estequiometria não é bem definida, pois foram analisadas regiões grandes da amostra e portanto, englobaram muitas faces. Isto é a estequiometria de superfície e de contorno de grão não é bem definida e há relatos na literatura de que formaria a fase magnetita [50].

Os difratogramas de raios-X das amostras eletrodepositadas pelo método pulsado revelam um padrão de reflexão característico do espinélio e mostram a presença de vários picos em posições angulares características da magnetita e também a ausência dos picos da maghemita, permitindo concluir que a camada depositada é magnetita. Além disso, a maghemita se diferencia da magnetita por se isolante elétrico.

A morfologia obtida de amostras formadas com o eletrólito 1 forma camadas não compacta com aglomerados de magnetita. A aparência geral dos filmes é que estes seriam formados por compactos de grão em uma estrutura porosa e com forma de pó.

É importante ressaltar que no eletrólito 2 observa-se a formação de grãos facetados com forma geométrica de prisma, indicando uma melhoria na cristalinidade das camadas. Os depósitos com o eletrólito 2 também apresentaram uma aderência melhor e aspecto mais compacto e menos forma de pó.

A morfologia obtida no processo de eletrodeposição pulsada, usando o eletrólito 2, foi compacta, sendo plana para as amostras formadas por 1 pulso e piramidais para as formadas por mais de 1 pulso.

As medidas magnéticas indicam o comportamento de anisotropia magnética. Em todos os casos foi observado que o eixo de fácil rotação é o paralelo ao plano da amostra. Os valores de H_c encontrados estão de acordo com os esperados para a magnetita.

Foram observadas as curvas $I \times V$ características de camadas de magnetita, com a corrente elétrica apresentando uma dependência não linear com a voltagem. Foi encontrado valor de $\beta = 1,53$, que está muito distante do valor encontrado pelo Grupo do Coey [32] para nanocontatos de magnetita. A dependência não linear da corrente elétrica com a voltagem poderia ser interpretada por existir uma barreira na interface dos grãos e o comportamento elétrico seria o correspondente a de uma junção túnel [12]

As medidas de magnetorresistência realizadas em amostras eletrodepositadas em tempos de 5, 01, 20 e 40s aplicando os métodos potenciostático e pulsado indicaram valor de MR muito baixo e elevado valores de resistência elétrica. Medidas de magnetorresistência realizadas em amostras eletrodepositadas pelos métodos potenciostato e galvanostato usando o eletrólito 1 ou 2 são adequados para o desenvolvimento de sensores de campo magnético, pois se obtiveram valores de MR próximo de -6% e estabilidade no tempo.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho depósitos de magnetita foram obtidos por eletrodeposição usando os métodos potenciostático, galvanostático e pulsado sobre substratos de cobre e de ouro, utilizando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos.

Os resultados mostrados nos voltamogramas estão de acordo com os obtidos por Kothari [12] para a eletrodeposição catódica de magnetita. A forma da curva e a posição dos picos dos voltamogramas obtidos neste trabalho para os eletrólitos 1 e 2 indicam que as soluções estão apropriadas para serem usadas no experimento.

Os dois eletrólitos preparados para eletrodepositar magnetita mostraram por análise de EDS que os depósitos não são homogêneos, e são formados com desvios da estequiometria. O espectro obtido pela análise de raios-X realizada em amostras produzidas a partir do eletrólito 2 usando o método pulsado apresentou vários picos referentes ao difratograma da magnetita.

A formação do depósito de magnetita foi observada tanto em substrato de cobre quanto em substrato de ouro. As eletrodeposições galvanostáticas com duração de 5 a 40 min, usando qualquer um dos eletrólitos, formaram depósitos que recobriram toda a superfície do substrato de cobre. No entanto, a eletrodeposição realizada com tempo inferior a 60s formou depósitos distribuídos de modo não uniforme na superfície do substrato de cobre. As eletrodeposições galvanostática, potenciostática e pulsada com duração inferior a 60s, usando o eletrólito 2, sobre substrato de ouro formaram depósitos de magnetita que recobriram toda a superfície. Porém, para tempos maiores a camada de ouro foi dissolvida na solução impossibilitando o crescimento do filme de magnetita.

O primeiro eletrólito, com menor concentração de TEA, favoreceu o crescimento de filmes finos com morfologia na forma de pó e com pouca aderência ao substrato. As micrografias de MEV revelaram uma morfologia granular, com grãos irregularmente distribuídos em aglomerados pela superfície do substrato. Foi observado que o aumento do tempo de eletrodeposição não alterou a morfologia, porém, aumentou o tamanho e a quantidade dos aglomerados. Para as amostras formadas por este eletrólito e pelo método galvanostático foi investigado e medido o efeito magnetorresistivo sendo as maiores intensidades (aproximadamente 9,5%) obtidas aplicando densidade de corrente de -4 ou -5 mA/cm² durante 1800s com eletrólito a 65 °C.

A solução 2, eletrólito com maior concentração de TEA, formou depósitos com diferentes morfologias tais como, do tipo lâmina e piramidal com a variação das condições experimentais e diferentes tamanhos de grãos, que podem ser controlados em função de parâmetros como: temperatura do eletrólito, potencial e corrente elétrica aplicada e tempo de eletrodeposição. Na eletrodeposição galvanostática aplicando -3mA/cm^2 durante 1800s o aumento da temperatura do eletrólito entre os valores 55, 65 e 75 °C formou depósitos cujas imagens mostram uma evolução da morfologia variando do tipo lâmina, para lâminas e grãos piramidais e seguindo para piramidais. E para a temperatura de 65°C a variação do tempo de deposição aumenta o tamanho dos aglomerados e também dos grãos. Amostras produzidas por eletrodeposição potencioestática, sobre substrato de cobre, aplicando $-1,1\text{V vs. SCE}$ durante 300s e com o eletrólito a 90°C revelam imagem de MEV com morfologia piramidal e ampla distribuição de tamanhos de grãos. Na eletrodeposição pulsada amostras produzidas sobre substrato de ouro, aplicando $-1,1$ e $-0,6\text{ V vs. SCE}$ e com eletrólito a 90°C mostraram morfologia plana e compacta para depósitos formados por 1 pulso de 20s e modificação da morfologia para piramidal em depósitos formados por 8 pulsos de 2,5s.

O tamanho de grão obtido de amostras formadas por 1, 2, 4, 8 e 18 pulsos, totalizando 20s de deposição, foi medido com base nas imagens de FEG, e observa-se que o aumento da quantidade de pulsos tende a aumentar o tamanho de grão.

As curvas de histerese obtidas de medidas J vs. H de amostras produzidas pelos eletrólitos 1 e 2 usando o método galvanostático, são estreitas indicando baixo valor de H_c . Além disso, as curvas apresentam maior valor de J_s e J_r para medidas feitas com campo magnético paralelo ao plano das amostras. Em amostras depositadas com diferentes correntes observa-se que o aumento da corrente também aumenta o valor da J_r e da J_s .

A forma da curva das medidas I vs. V obtida das amostras de magnetita eletrodepositada pelos métodos e eletrólitos em questão, indica resistência elétrica não-ôhmica. O valor da resistência elétrica média do filme pode ser obtido ajustando a curva I vs. V a um função polinomial de terceira ordem.

Os métodos galvanostático, potencioestático e pulsado utilizados foram capazes de formar filmes de magnetita. As propriedades magnéticas apresentadas pelas amostras, juntamente com seu caráter magnetorresistivo, mostram que estas ligas podem ser utilizadas na elaboração de dispositivos sensores magnéticos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de continuação deste trabalho, pode-se apontar:

- Realizar medidas de MR com atmosfera controlada.
- Realizar medidas de MR com controle da temperatura do filme.
- Realizar estudos de propriedade com filme encapsulado, portanto deve-se desenvolver melhores formas de fazer contato elétrico no filme e determinar a melhor resina para o encapsulamento.
- A realização de medidas de magnetorresistência a diferentes temperaturas.
- Medidas de magnetorresistência na configuração longitudinal e transversal variando as correntes aplicadas nas amostras.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jiles, D. C., Recent advances and future directions in magnetic materials. **Acta Materialia**, 51, 5907–5939 (2003).
- [2] Buonsanti, R., Eterostrutture nanocristalline a base di ossido di titanio e ossido di ferro. **Tesi Sperimentale**, Università degli Studi di Bari, Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali, Dipartimento di Chimica, corso di Laurea in Chimica, (2005).
- [3] Cullity, B. D., **Introduction to magnetic materials**. Addison Wesley Publishing Company, (1972).
- [4] Ribeiro, G. A. P., As Propriedades Magnéticas da Matéria: um Primeiro Contato. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 22, 299-305 (2000).
- [5] Ferreira, R. V., Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com núcleo magnético de magnetita, Universidade Federal de Minas Gerais Instituto de Ciências Exatas Departamento de Química (2009).
- [6] Shaw, K. A., Lochner, E., Lind, D. M., Interdiffusion study of magnesium in magnetite thin films grown on magnesium oxide (001) substrates. **J. Appl. Phys.**, 87, 1727-1733 (2000).
- [7] Farrow, R. F. C., Rice, P. M., Toney, R. F., Marks, R. F., Hendstrom, J., Stephenson, M. J., Carey, J., Nanoscale phase separation in $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ films on sapphire (0001) and phase stability of Fe_3O_4 (001) films on MgO (001) grown by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy. **J. Appl. Phys.**, 93, 5626 (2002).
- [8] Zhao, L. B., Mi, W. B., Jiang, E. Y., and Bai, H. L., Spin-polarized transport of electrons from polycrystalline Fe_3O_4 to amorphous Si. **Appl. Phys. Lett.**, 91, 052113-052115 (2007).
- [9] Rezende, S. M., **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 2ed, São Paulo, Editora Livraria da Física (2004).

- [10] Knobel, M., Partículas Finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 22, 387-395 (2000).
- [11] Eerenstein, W., Palstra, T. T. M., Saxena, S. S., and Hibma, T., Spin-polarized transport across sharp antiferromagnetic boundaries. **Phys. Rev. Lett.**, 88, 247204 (2002).
- [12] Kothari, H. M., Kulp, E. A., Limmer, S. J., Poizot, P., Bohannan, E. W., Switzer, J. A., Electrochemical deposition and characterization of magnetite films produced by the reduction of Fe(III)-triethanolamine. **J. Mater. Res.**, 21, 293-301 (2006).
- [13] Eerenstein, W., Palstra, T. T. M., Hibma, T., and Celotto, S., Origin of the increased resistivity in epitaxial Fe₃O₄ films. **Phys. Rev. B**, 66, 201101(R)-201104(R) (2002).
- [14] Liu, R., Oba, F., Bohannan, E. W., Ernst, F., and Switzer, J. A., Shape Control in Epitaxial Electrodeposition: Cu₂O Nanocubes on InP (001). **Chem. Mater.**, 15, 4882-4885 (2003).
- [15] Weiss, W., Ritter, M., Metal oxide heteroepitaxy: Stranski-Krastanov growth for iron oxides on Pt (111). **Phys. Rev. B**, 59, 5201-5213 (1999).
- [16] Serrate, D., De Teresa, J. M., Algarabel, P. A., Fernandez-Pacheco, R., Galibert, J., Ibarra, M. R., Grain-boundary magnetoresistance up to 42 T in cold-pressed Fe₃O₄ nanopowders. **J. Appl. Phys.**, 97, 084317-084322 (2005).
- [17] Kitamoto, Y., Nakayama, Y., Abe, M., Spin-dependent intergranular transport in magnetite films deposited by ferrite plating, **J. Appl. Phys.**, 87, 7130-7132 (2000).
- [18] Pasa, A. A., Munford, M. L., **Electrodeposition – Encyclopedia of Chemical Processing**. New York: Dekker Encyclopedias, 821-832 (2006).
- [19] Hamilton, W. C., Neutron diffraction investigation of the 119 K transition in magnetite. **Phys. Rev. G**, 110, 1050-1057 (1958).

- [20] Verwey, E. J. W., Haayman, P. W. J., *Physical* 8. 9 979-987, (1941).
- [21] Abrahams, S. C., Calhoun, B. A. The low-temperature transition in magnetite. **Acta Crvstallogr.**, 6, 105-106 (1953).
- [22] Oles, A.; Kajzar, F.; Kucab, M.; Sikora, W., **Magnetic Structures Determined by Neutron Diffraction**. Warszawa, Kraków (1976).
- [23] Bacon, G. E., **Neutron diffraction**, 3 ed., Oxford, Clarendon Press (1975).
- [24] Shull, C. G.; Wollan, E. O.; Koehler, W. C., Neutron Scattering and Polarization by Ferromagnetic Materials. **Phys. Rev.**, 5, 912-921 (1951).
- [25] Harris, A. L. Polymer stabilized magnetite nanoparticles and poly (propylene oxide) modified styrene-dimethacrylate networks. Tese de doutorado (2002).
- [26] Takahashi, H., Soeya, S., Hayakaw, J., Ito, K., Kida, A., Asano, H., Matsui, M., *IEEE Transactions on Magnetics* **40**, (2004).
- [27] Borges, J. G., Estudo do comportamento magnético de filmes finos eletrodepositados que apresentam magnetização perpendicular. Tese de doutorado, Instituto de Física da UFRGS (2007).
- [28] Coey, J. M. D., Berkowitz, A. E, Balcells, L., Putris, F. F., and Parker, F. T., Magnetoresistance of magnetite. **Appl. Phys. Lett.**, 72, 734-736 (1998).
- [29] Delatorre, R. G., Transistor de Base metálica tipo-p Eletrodepositado. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (2007).
- [30] Munford, M. L., Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (2002).

- [31] Silva, R. C., Ligas amorfas de CoP eletrodepositadas: propriedades magnéticas e morfológicas. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (2004).
- [32] Stenger, V., Rugosidade Superficial de Camadas Eletrodepositadas de Óxido de Cobre. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (2008).
- [33] Aoki, C. S. C., Eletredoposição de NiP E NiP+Partículas por corrente pulsada. Dissertação de Mestrado, Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica (2003).
- [34] Munford, M. L., Sartorelli, M. L., Seligman, L., Pasa, A. A., Morphology and Magnetic Properties of Co Thin Films Electrodeposited on Si. **J. Electrochem. Soc.**, 149, C274–C279 (2002).
- [35] Castro, A. M. C., Ligas de Fe-Cu produzidas por eletrodeposição. Dissertação de Mestrado em Física, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (2007).
- [36] Tang, J., Wang, J., Zhou, W., Magnetic properties. **J. Appl. Phys.**, 89, 7690-7692 (2001).
- [37] Nikiforov, M. P., Vertegel, A. A., Shumsky, M. G., Switzer, J. A., Epitaxial Electrodeposition of Fe_3O_4 on Single-Crystal Au(111). **Adv. Mater.**, 12, 1351-1353 (2000).
- [38] Abe, M., Ferrite plating: a chemical method preparing oxide magnetic films at 24-100 degrees C, and its applications. **Electrochim. Acta**, 45, 3337-3343 (2000).
- [39] Kothari, H. M., Vertegel, A. A., Bohannon, E. W., Switzer, J. A., Epitaxial Electrodeposition of Pb-Tl-O Superlattices on Single-Crystal Au(100). **Chem. Mater.**, 14, 2750-2756 (2002).

- [40] Sapieszko, R. S., Matijevic, E., Preparation of well-defined colloidal particles by thermal decomposition of metal chelates. **J. Colloid and Interface Sci.**, 74, 405-422 (1980).
- [41] Silva, R. F., Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização. Tese de doutorado, USP, SP (2001).
- [42] Campos, L. C., Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, MG (2006).
- [43] Casali, G. P., Pigmentos cerâmicos nanométricos a base de CeO_2 dopado com Pr_6O_{11} , NiO e CoO . Tese de Doutorado, UFSCar, SP (2005).
- [44] Arias, S. E. G., Nanoestruturas de ZnO altamente luminescentes: Síntese e Caracterização. Dissertação de Mestrado, PUC, SP (2007).
- [45] Sampaio, L. C., Garcia, F., Cernicchiaro, G. R. C., Takeuchi, A. Y., Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Física**, 22, 406-410 (2000).
- [46] Foner, S., The Vibrating Sample Magnetometer – Experiences of a Volunteer. **J., Appl. Phys.**, 79, 4740-4745 (1996).
- [47] Rubio, G., Agraït, N., Vieira, S., Atomic-Sized Metallic Contacts: Mechanical Properties and Electronic Transport. **Phys. Rev. Lett.**, 76, 2302-2305 (1996).
- [48] Ziese, M., Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides. **Rep. Prog. Phys.**, 65, 143–249 (2002).
- [49] Blundell, S., **Magnetism in Condensed Matter**, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford (2001).
- [50] Delatorre, R. G., Silva, R. C., Cruz, J. S., Garcia, N., Pasa, A. A., Electrodeposited magnetite with large magnetoresistive response at room temperature and low magnetic fields. **J Solid State Electrochem.**, 13, 843-8